Chromatographische Untersuchungen an Hexahalogenometallaten MX_6^{2-} und verwandten Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von

Sieghart Martin

aus Trossingen

1978

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0001

Chromatographische Untersuchungen an Hexahalogenometallaten MX_6^{2-} und verwandten Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von

Sieghart Martin

aus Trossingen

1978

Dekan:	Prof. Dr. Horst Rimpler
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. Horst Müller
Referent:	Prof. Dr. Horst Müller
Korreferent:	Prof. Dr. Georg Brauer

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

15. Juni 1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Horst Müller, danke ich sehr herzlich für die Förderung und Unterstützung der vorliegenden Dissertation durch seine stetige Diskussionsbereitschaft und die großzügige Bereitstellung von Laboratoriumsgeräten.

Herrn H. Scheible danke ich für viele anregende Diskussionen.

Mein Dank gilt auch Herrn M. Idilbi für seine Mithilfe bei der Aufnahme und Auswertung einer großen Zahl von Chromatogrammen und bei vielen Berechnungen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1. Einleitung und Problemstellung 1

2. Methoden 6

2.1. Austauschermaterial 6

2.2. Chromatographie-Anlage 9

2.3. Kenngrößen, Auswertung und Darstellung von Elutions-Chromatogrammen 12

2.4. Retentionskurven 18

2.5. Charakterisierung von Peaks in Chromatogrammen 19

2.6. Testgemisch 20

3. Systematische Untersuchungen 22

3.1. Auswahl der Anionen 22

3.2. Einzeluntersuchungen 23

3.2.1. Halogenid-Ionen X^- 23

3.2.2. Oxo-Anionen EO_3^-, EO_4^- 26

3.2.3. Hexa-fluoro-metallate(IV) MF_6^{2-} 29

3.2.4. Hexa-chlorometallate(IV) MCl_6^{2-}, $\left[MCl_5(H_2O)\right]^-$ 35

3.2.5. Hexa-bromo-metallate(IV) MBr_6^{2-}, $\left[MBr_5(H_2O)\right]^-$ 43

Seite

3.2.6. Hexachlororhodat(III) und Chloro-aquo-rhodate(III) $[RhCl_6]^{3-}$, $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$, $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$ 53

3.2.7. Anionen schwacher Säuren F^-, $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$ 60

3.3. Ergebnisse und Diskussion 63

3.3.1. Vergleich der Einzeluntersuchungen 63

3.3.2. Trennleistung der DEAE-Cellulose 63

3.3.3. Analytische Anwendung 66

3.3.4. Präparative Anwendung 67

3.3.5. Bestimmung von Ionenladungen aus der Steigung von Retentionskurven 67

4. Berechnungen zur Steigung von Retentionskurven 70

4.1. Chromatographie an Cellulose-Austauschern 70

4.2. Elutionschromatographie 72

4.2.1. Verteilungsquotient 72

4.2.2. Verteilung und Retention 72

4.3. Chromatographie an Kunstharz-Ionenaustauschern 76

4.3.1. Ansätze für Berechnungen 76

4.3.2. Ergebnisse der Berechnungen 77

4.3.3. Qualitative Diskussion und ideales Verhalten 78

4.3.4. Abweichung vom idealen Elutionsverhalten 86

4.4. Vergleich mit experimentellen Ergebnissen 108

Seite

5. Anwendungen 111

5.1. Die Reihe der Gemischtligandkomplexe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$ 111

5.1.1. Zur Herstellung von Gemischen 111

5.1.2. Säulenchromatographische Trennung 113

5.1.3. Absorptionsspektren in Lösung 116

5.1.4. Röntgenographische Charakterisierung der Cs-Salze 120

5.1.5. Anwendungen in der Rückstoßchemie 122

5.2. Die Reihe der Gemischtligandkomplexe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$ 124

5.2.1. Zur Herstellung von Gemischen 124

5.2.2. Säulenchromatographische Trennung 125

5.2.3. Absorptionsspektren in Lösung 130

5.3. Die Reihe der Gemischtligandkomplexe $\left[ReBr_nF_{6-n}\right]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$ 133

5.3.1. Zur Herstellung von Gemischen 133

5.3.2. Säulenchromatographische Trennung 134

5.4. Der zweikernige Komplex $\left[Re_2OCl_{10}\right]^{4-}$ 137

5.4.1. Vorbemerkungen 137

5.4.2. Säulenchromatographische Untersuchungen 138

5.5. Das Synthesegemisch $\left[Os_2OCl_{10}\right]^{4-}$ 144

5.5.1. Vorbemerkungen 144

5.5.2. Säulenchromatographische Untersuchungen 145

Seite

5.6. Das Hydrolysegemisch von $OsBr_6^{2-}$ 151

5.6.1. Vorbemerkungen 151

5.6.2. Säulenchromatographische Untersuchungen 151

5.7. Diskussion 155

5.7.1. Trennmethoden 155

5.7.2. Methoden zur Ladungsbestimmung 158

6. Beziehungen zwischen Retention und Struktur 161

6.1. Experimentelle Ergebnisse 161

6.2. Qualitatives Modell 162

6.3. Empirische Parameter 164

6.4. Interpretation experimenteller Ergebnisse 168

6.5. Interpretation weiterer Beispiele 171

6.6. Vergleich der Adsorption an Cellulose- und Kunstharzaustauschern 176

7. Zusammenfassung 178

8. Anhang 182

8.01 Versuchsbedingungen der säulenchromatographischen Trennungen 182

8.02 Packen von Trennsäulen mit DEAE-Cellulose 184

8.03 Totvolumen außerhalb der Trennsäule 185

8.04 Herstellung eines Gemisches von $\left[RhCl_{6-n}(H_2O)_n\right]^{n-3}$ (n = 0,1,2) 186

Seite

8.05 Retentionskurven im System $\left[RhCl_{6-n}(H_2O)_n\right]^{n-3}$ (n = 0,1,2) 187

8.06 Säurestärke von Halogeno-osmium(IV)-verbindungen 190

8.07 Berechnung der theoretischen Bodenhöhe (HETP) 191

8.08 Berechnung der Steigung von Retentionskurven 192

8.09 Säurekonstante und Dissoziation von HSO_4^- 200

8.10 Aktivitätskoeffizienten in der mobilen Phase 211

8.11 Aktivitätskoeffizienten in der stationären Phase 216

8.12 Änderung des relativen Totvolumens 217

8.13 Partielle Protonierung der eluierten Anionen 218

8.14 Röntgenographische Charakterisierung von Verbindungen der Reihe $Cs_2\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]$ $(0 \leq n \leq 6)$ 224

8.15 Empirische Parameter für Retentionswerte 225

8.16 Abkürzungen und Formelzeichen 231

8.17 Literaturübersicht: Definitionen in der Ionenaustausch-Chromatographie 233

8.18 Literaturübersicht: Trennung von Anionen an Cellulose und Cellulose-Derivaten 237

8.19 Verzeichnis der Abbildungen 241

8.20 Verzeichnis der Tabellen 245

8.21 Literaturverzeichnis 246

E R R A T A

S. 29	Abs.3, Zl.2	KHF_6-Schmelze ⟶ KHF_2-Schmelze
S. 77	Summand (20-e)	$\frac{n}{e}\frac{d\lg \ldots}{d\lg \ldots} \longrightarrow \frac{n}{e}\cdot\frac{d\lg \ldots}{d\lg \ldots}$
S. 81	Abs. c), Zl.1	$(E^{e-}$ stat/ E^{e-} mob) ⟶ $([E^{e-}]$stat/$[E^{e-}]$mob)
S. 81	Abs. d), Zl.3	Gl.(70) und (80) ⟶ Gl1.(20) und (30)
S. 93	Legende zu Abb.32:	$\ldots/d\lg E^{e-}$) ⟶ $\ldots/d\lg[E^{e-}]$)
S. 97	unten rechts	$(Br_i = \ldots) \longrightarrow (B\cdot r_i = \ldots)$
S.108	vorletzte Zl.	Tab.(13) ⟶ Tab.(12)
S.111	Abs.2, Zl.3	... in konz. HBr . ⟶ in konz. HBr erhalten.
S.112	Abs.3, Zl.1	Entsprechend dieser ⟶ Entsprechend diesen
S.129	Abs.2, Zl.4	Diese Gesetzmäßigkeit, die ....
S.130	Abs.3, Zl.5	Ionenphorese ⟶ Ionophorese
S.138	Zl.7	das ⟶ daß
S.144	Zl.5	$Os_2OCl_{10}^{4-} \longrightarrow [Os_2OCl_{10}]^{4-}$
S.163	Zl.5	... stabiler ⟶ ... instabiler
S.165	Abs.2, Zl.9	Tabelle 6 ⟶ Tabelle 8
S.183	Tab.10, Sp.5	VT (ml) ⟶ VI (ml)
S.193	Zl.5	$R_i \longrightarrow k_i$
S.201	Näherung	$(1+\alpha) \lesssim 1 \lesssim (1-\alpha) \longrightarrow (1+\alpha) \gtrsim 1 \gtrsim (1-\alpha)$
S.203	von unten 4.Zl.:	$I(H_2SO_4) = (1+2\alpha)\cdot C_o$ <u>Gl.(A26)</u>
S.203	bis S.209:	u.U. Mißverständnis durch das Formelzeichen C: es wird sowohl für die Konzentration C in (Mol/l) als auch für den Debye-Hückel-Parameter C (als Faktor im Korrektursummanden C·I) benutzt.
S.205	Abs.4, Zl.3	geschlossenen ⟶ geschlossen
S.206/207, Abb. 48/49:		die Legenden sind zu vertauschen
S.208	Zl.2	... Bå verändert; der Parameter C ... ⟶ C verändert; der Parameter Bå ...
S.208	Abs.2, Zl.1	Bå=0,20/C=0,32 ⟶ Bå=0,30/C=0,08
S.209	Abs.2, Zl.2	C=0,32 ⟶ C=0,26
S.211	Zl.5	... erhalten ⟶ ... enthalten
S.212	unten in Gl.(A33) im Nenner:	$(1+B\mathring{a}_i\cdot\sqrt{I}) \longrightarrow (1+Br_i\cdot\sqrt{I})$
S.223	Abs. b), Zl.3	$(p/e) \longrightarrow (\bar{p}/e)$
S.228	Tab.16, Spalte 4:	Wechsel des Vorzeichens nach minus
S.253	Zitat TOM-47	<u>69</u>(1947),2859 ⟶ <u>69</u>(1947),2866-2874

1. EINLEITUNG und PROBLEMSTELLUNG

Zu der vorliegenden Arbeit haben mehr zufällige Beobachtungen den Anstoß gegeben.

Als Folgeprodukte von Kernreaktionen entstehen bei Verwendung geeigneter Verbindungen neue radioaktiv markierte Formen, aus deren Art und Menge auf die physikalischen Veränderungen im Festkörper geschlossen werden kann (MÜL-70a), (MÜL-70b). Als Beispiel sei hier die Kernreaktion Re-185(n,γ)Re-186 in K_2ReBr_6-K_2SnCl_6-Mischkristallen genannt; hierbeit entstehen die markierten Komplexe der Reihe $\left[{}^*ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$ ($0 \leq n \leq 6$). Für die Trennung dieser Ionen, die mit Ausnahme von $\left[{}^*ReBr_6\right]^{2-}$ praktisch trägerfrei vorliegen, stehen zwei Methoden zur Verfügung: Ionenphorese mit 0,02 M H_2SO_4 als Trägerelektrolyt (MÜL-65) oder Dünnschichtchromatographie auf Cellulose mit 3,2 M H_2SO_4 als Laufmittel (MÜL-69).

Die beiden genannten Methoden erlauben die Trennung von max. 10 μg Probe. Rückstoßchemische Untersuchungen, bei denen nur relativ geringe spezifische Aktivitäten entstehen, erfordern aber die Trennung erheblich größerer Substanzmengen, wobei man sich u.U. so behelfen kann, von einer Probe mehrere Dünnschichtchromatogramme herzustellen und die Aktivitätsverteilung anschließend gemeinsam zu messen (z.B. (MAR-70)).

Dieser Mangel an geeigneten Trennmethoden für größere Mengen regte einige orientierende Vorversuche an, die Trennung der Gemischtligandkomplexe von der Dünnschicht auf eine Chromatographiesäule zu übertragen. Es wurden nicht nur Cellulose, sondern auch einige Cellulosederivate qualitativ auf ihre Trennleistung (bei Verwendung von H_2SO_4 als Elutionsmittel) getestet. Hierbei erwies sich DEAE-Cellulose als wirkungsvolles Material, was deutlich bei der Trennung eines Probengemisches zu verfolgen war, welches die analoge Reihe der intensiver gefärbten Hexabromochloroosmate(IV) enthielt.

An einer Standardlösung von Hexabromoosmat(IV) in 1 M H_2SO_4 wurde beobachtet, daß sie ihre Farbe während einiger Tage von dunkelbraunnach dunkelolivgrün veränderte. Da nun von den oben beschriebenen Versuchen her bekannt war, daß $OsBr_6^{2-}$ und $OsCl_6^{2-}$ an DEAE-Cellulose gut trennbar waren, wurde versucht, die dunkel gefärbte Lösung ebenfalls säulenchromatographisch aufzutrennen. Es war zu erwarten, daß in der Lösung einige intensiv gefärbte Verbindungen vorliegen würden.

Es wurden bei der Trennung neben unverändertem $OsBr_6^{2-}$ eine große Zahl von unterschiedlich gefärbten Zonen auf der Säule beobachtet; die Vermutung lag nahe, daß es sich hierbei um Hydrolyseprodukte des $OsBr_6^{2-}$ handelt.

Es war abzuschätzen, daß mit dieser säulenchromatographischen Trennung Probemengen bis zu mindestens 10 mg auftrennbar sein müßten. Damit war aber auch ein präparativer Weg für die Reindarstellung der Einzelformen der gemischten Bromochlororhenate aufgezeigt; die mittleren Formen von $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$ mit n=2,3,4 treten als Isomerenpaare auf und sind als cis- bzw. trans-Reihe durch den kinetischen trans-Effekt synthetisch zugänglich (vgl. z.B. PREETZ und BLASIUS (PRE-64) (BLA-65) (PRE-66). An solchen Gemischtligandkomplexen bestand vor allem Interesse als Ausgangsverbindungen für Rückstoßuntersuchungen an geometrischen Isomeren. Aber auch die Absorptionsspektren der Gemischtligandkomplexe waren von Interesse, denn damals war wenig über die Veränderung der Charge-Transfer-Banden von Hexahalogenorhenaten(IV) bei stufenweiser Ligandensubstitution bekannt. Die röntgenographischen Eigenschaften fester Verbindungen der Gemischtligandkomplexe (z.B. deren Cs-Salze) könnten mit den Eigenschaften von Mischkristallen verglichen werden, die dieselbe Bruttozusammensetzung haben ($Cs_2ReBr_4Cl_2$ entspricht formal dem Mischkristall Cs_2ReBr_6-Cs_2ReCl_6 mit 33,3 Mol-% Cs_2ReCl_6).

Die Trennbarkeit der Hydrolyseprodukte von Hexahalogenometallatkomplexen bot einen Weg an, die bis dahin noch weitgehend unbekannten Eigenschaften dieser Verbindungen zu erforschen. Die Charakterisierung solcher Verbindungen (wofür

deren Trennbarkeit eine Voraussetzung war) durch Bestimmung ionophoretischer und säulenchromatographischer Eigenschaften, Aufnahme von Absorptionsspektren und Kenntnis der analytischen Zusammensetzung wurde von SCHEIBLE (SCH-78) ausführlich behandelt.

Die Ergebnisse der genannten Vorversuche und die erwähnten Anwendungsmöglichkeiten regten dazu an, die Trennmethode systematisch zu untersuchen. Die apparativ-methodische Seite sollte zumindest soweit verbessert werden, daß sie folgenden Anforderungen genügte:

a) Variable Versuchsbedingungen wie Füllhöhe, Durchflußgeschwindigkeit und Temperatur.
b) Kontinuierliche Registrierung des Konzentrationsprofils im Eluat durch Messung der Absorption bei frei wählbarer Wellenlänge im UV-VIS-Bereich.
c) Weitgehend geschlossene Apparatur für die Benutzung aggressiver Elutionslösungen sowie für die sichere Handhabung radioaktiver Proben.

Von einer repräsentativen Auswahl von Anionen sollte das chromatographische Verhalten über einen größeren Konzentrationsbereich untersucht werden. Es war zu erwarten, daß die Ergebnisse dieser Untersuchungen aufzeigen würden, in welcher Weise die Methode auf analytische und präparative Problemstellungen angewendet werden könnte (Abschnitt 5.).

Zu Beginn dieser Arbeit war noch nicht abzusehen, daß sich auch die Möglichkeit ergeben würde, aus Retentionswerten Aussagen über Ionenladung und Struktur von Anionen abzuleiten. Diesen Aspekten sind die Abschnitte 4. und 6. gewidmet.

2. METHODEN

2.1. Austauschermaterial

Auf Grund der in Abschnitt 1 beschriebenen Vorversuche hatte sich Diäthylaminoäthylcellulose (mit 0,1 M bis 1 M H_2SO_4 als Elutionsmittel) als geeignetes Austauschermaterial erwiesen. In allen in dieser Arbeit genannten Untersuchungen wurde die Ionenaustauschercellulose des Typs DEAE-SH der Fa. SERVA verwendet.

Zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften werden vom Hersteller (SER-72) Daten angegeben, welche weitgehend mit den Angaben anderer Hersteller entsprechender Produkte übereinstimmen (z.B. Cellex D der Fa. BioRad (BIO-60), DE-22 der Fa. Whatman (WHA-69)):

a) Lockeres Pulver: Kapazität 0,75 - 0,90 mVal/g
Feuchtigkeit: 10 - 15 Gew-%
Dichte: 1,50 g/ml
Schütt-Dichte: 0,1 - 0,2 g/ml

b) Säulenpackung: 8-10 ml Packung pro 1 g trockener Austauscher

c) Das Säulenvolumen ist wie folgt zusammengesetzt

c_1) Trockener Austauscher: ~ 7 Vol-%

c_2) Totvolumen (void volume): 40-50 Vol-%

c_3) der Rest von 40-45 % wird als stark an das Adsorbens gebundenes Wasser bezeichnet.

d) Die mikroskopische Struktur zeigt faserige Partikel mit Längen von 50-200 µm und Durchmessern von 10-20 µm (für jeweils 70 % der Partikel.

e) Die molekulare Struktur (nach RYBÁK et al.+) (RYB-66)) ist durch zwei Eigenschaften geprägt: die Hydroxylgruppen der Glucoseeinheiten begünstigen die Ausbildung von Wasserstoffbrücken und verleihen der Cellulose hydrophile Eigenschaften; die mittelbasische Diethylaminoethylgruppe wird in saurer Lösung protoniert und erhält dadurch Anionenaustauschfähigkeit. Die molekulare Struktur ist in Abb. 1 skizziert.

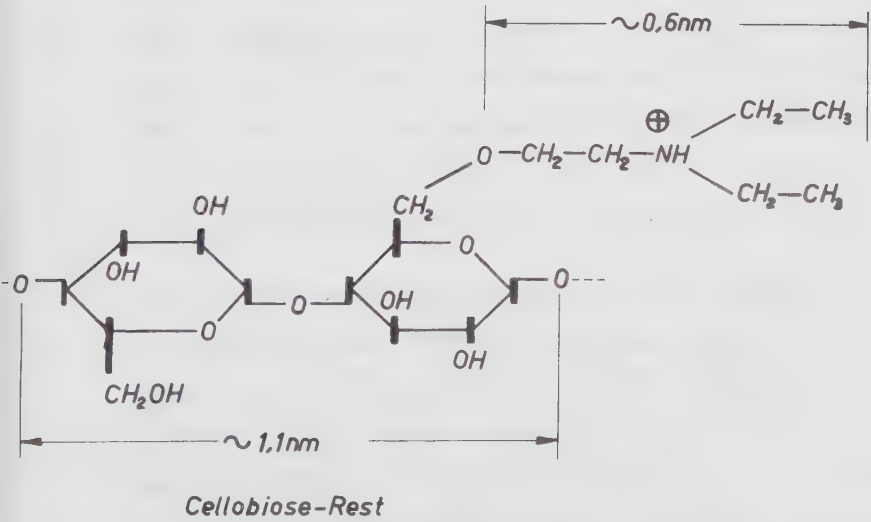


Abb. 1 Strukturausschnitt von Diethylaminoethylcellulose (nach RYBÁK et al.+) (RYB-66)).

+) RYBÁK et al. (1966), p. 80 ff.

Der Polymerisationsgrad beträgt ca. 1000. Nimmt man als mittleren Substitutionsgrad der Cellulose ein Verhältnis von 1 Austauschergruppe pro 6 Glucoseeinheiten an, ergibt sich daraus eine Austauscherkapazität von 0,92 [mVal/g]. Für den gegenseitigen Abstand der geladenen Gruppen wird ca. 5 nm angegeben; der entsprechende Wert bei Kunstharzaustauschern ist erheblich geringer und wird mit ca. 1 nm angegeben. Zum Vergleich seien Ionendurchmesser solcher Anionen angegeben, die in dieser Arbeit häufig genannt werden: Cl^-: 0,36 nm; Br^-: 0,39 nm; SO_4^{2-}: 0,58 nm; $ReCl_6^{2-}$: 0,85 nm; $ReBr_6^{2-}$: 0,92 nm. Die Werte für die Halogenid- und Sulfationen sind einer Tabelle von MARCUS und KERTES[+)] (MAR-69) entnommen; die Werte für die Hexahalogenometallate wurden aus der Geometrie der oktaedrischen Komplexe unter Annahme der Berührung von Zentralatom und Liganden und geringer gegenseitiger "Durchdringung" der Liganden berechnet.

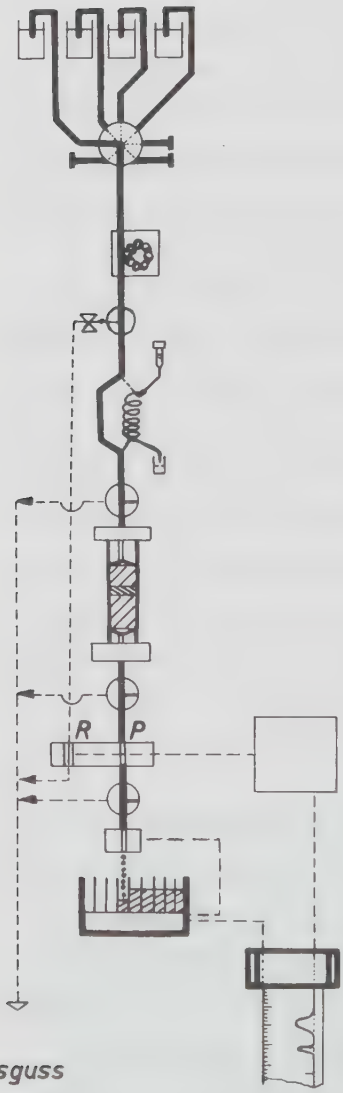
Der Abstand der geladenen Gruppen von ca. 1 nm in Kunstharzaustauschern macht verständlich, daß zweifach geladene Anionen mit einem Ionendurchmesser von ca. 1 nm außerordentlich fest adsorbiert werden (vgl. dazu Abschnitt 4.1.), sie passen gerade in die Lücke; hingegen lassen die erheblich größeren Abstände in der modifizierten Cellulose geringere Adsorption erwarten.

+) MARCUS-KERTES (1969), p. 23-33

Das Totvolumen (void volume) wurde in eigenen Versuchen nochmals bestimmt, da in dem stark sauren Milieu von 0,1 M bis über 1 M H_2SO_4 Abweichungen gegenüber solchen Werten zu erwarten waren, die aus Versuchen mit den sonst häufig verwendeten Pufferlösungen im Bereich von pH 3 bis pH 11 stammen. Das Totvolumen (void volume) ergibt sich direkt aus dem Elutionsvolumen von Malachitgrün (vgl. dazu Abschn. 2.3.). Es galten folgende Parameter: Säulendurchmesser 15 mm, Füllhöhe 150 mm; daraus Säulenvolumen VS = 26,5 ml; Elutionsmittel 1 M H_2SO_4; Elutionsvolumen von Malachitgrün: 22,2 ml. Daraus berechnet sich das relative Totvolumen nach $\varepsilon = 22{,}2/26{,}5 \triangleq 84$ %. In dem so bestimmten Wert des Totvolumens ist offensichtlich auch ein beträchtlicher Teil jenes Wassers enthalten, das von SERVA als "stark an das Adsorbens gebundenes Wasser" bezeichnet wird.

2.2. Chromatographie-Anlage

Für die in den Abschnitten 3. und 5. beschriebenen Versuche wurde eine Chromatographieanlage benutzt, deren Aufbau in der Abb. 2 skizziert ist, die Teile stammen aus Lieferprogrammen verschiedener Firmen. Die Bauteile sind durch Schläuche aus Viton, Teflon oder Polyäthylen verbunden. Deren Innendurchmesser betragen ca. 1 mm, um das äußere Totvolumen möglichst niedrig zu halten. Zwischen einigen der Einzelgeräte sind Dreiwegehähne eingebaut,



Elutionslösungen

(H_2SO_4 aq.)

Mehrfach-Ventil — Multiport (SERVA)

Peristaltische Pumpe (Viton-Schlauch) — Polystaltic (BUCHLER)

Probeinjektions-ventil — Variport (SERVA)

—— Nebenschluß und Füllen

---- Probe injizieren

Chromatographie-säule (Glas, Teflon, Viton) — Multichrom (SERVA)

Durchflußküvetten für Referenz (R) und Probe (P) — 2400-S (GILFORD)

UV-VIS-Spektro-meter

Tropfenzähler und Fraktionensammler — UltroRac (LKB)

Schreiber — (eingebaut in Spek-trometer)

CHROMATOGRAMM

Abb. 2: Chromatographie-Anlage (schematisch)

was ein schnelles Wechseln dieser Teile erleichtert. Im Routinebetrieb der Anlage kommt der Benutzer mit dem Elutionsmittel nicht in Berührung, was gerade bei Schwefelsäure als Elutionsmittel wegen deren Aggressivität nach Eindunsten wichtig erschien.

Das Packen der Trennsäulen ist im Anhang beschrieben. Die Proben werden mit Hilfe eines Probeinjektionsventils auf das Austauscherbett aufgebracht. Dies kann während des kontinuierlichen Durchflusses erfolgen, hierbei wird auch das Eindringen von Luft verhindert.

Der Konzentrationsverlauf im Eluat wird über die kontinuierliche Messung der Extinktion in der Durchflußküvette auf einen Schreiber übertragen. Die Registrierung ist im Wellenlängenbereich von 200-800 nm stufenlos einstellbar. Die Registrierung im UV-Bereich ist besonders wertvoll für farblose Substanzen wie z.B. Halogenid-Ionen, Hexafluorometallate. Neben der Betriebsart mit einer festen Wellenlänge ist auch die alternierende Registrierung bei bis zu vier verschiedenen Wellenlängen möglich; die Verweildauer bei der einzelnen Wellenlänge ist variabel einstellbar. Nach jedem automatischen Wechsel wird über die Referenzküvette die Null-Linie nachgestellt. Diese Mehrwellenlängenbetriebsart bewährte sich besonders bei der Registrierung chromatographischer Doppelpeaks mit teilweiser Überlappung,

wenn die Extinktionskurven des Stoffpaares sich nur an wenigen Wellenlängen stärker unterschieden.

Der Fraktionensammler kann wahlweise nach Tropfen oder Zeit fraktionieren. Der Vorzug wurde dem Tropfenzähler gegeben, um unabhängig von Schwankungen der Durchflußgeschwindigkeit zu registrieren. Die Fraktionengröße ist frei wählbar von 1 bis 99 bzw. 10 bis 990 Tropfen, was bei einer Tropfengröße von ca. 0,05 ml Fraktionsvolumina von ca. 0,05 bis 5 ml bzw. von ca. 0,5 ml bis ca. 50 ml entspricht. Die Fraktionengröße wurde so gewählt, daß auf einen Einzelpeak ungefähr 10 Fraktionen kommen. Die Fraktionen werden am Rande des Chromatogramms markiert.

Der Fraktionensammler ist mit einem Endabschalter der Spannungsversorgung angeschlossener Geräte ausgestattet. Diese Einrichtung erlaubt die Abschaltung von Pumpe und Spektrometer nach einer vorwählbaren Anzahl von Fraktionen, was besonders bei mehrstündigen Trennungen hilfreich war.

2.3. Kenngrößen, Auswertung und Darstellung von Elutions-Chromatogrammen.

Für alle säulenchromatographischen Methoden, welche auf der Verteilung einer Verbindung X zwischen einer mobilen und einer stationären Phase beruhen, gelten die folgenden grundlegenden Beziehungen unabhängig von der Art des zu-

grundeliegenden Modells (Ionenaustausch, Adsorption, Verteilung).

Innerhalb der Trennsäule unterscheiden wir eine stationäre und eine mobile Phase. Zur stationären Phase rechnet dabei nicht nur das ursprünglich in trockenem, körnigen Zustand eingesetzte Material (Cellulose, Al_2O_3, Kunstharzaustauscher), sondern auch jener Teil der Flüssigkeit, der bei der Elution durch starke Bindung an das Adsorbens nicht frei beweglich ist. Das Volumen der so definierten stationären Phase sei V_{stat} genannt, das Volumen der mobilen Phase (auch Totvolumen, Inneres Volumen oder void volume) nennt man V_{mob} = VI. Das Gesamtvolumen der Trennsäule heißt VS; es wird aus den geometrischen Parametern der Säule berechnet.

Es gilt: $VS = V_{stat} + V_{mob} = V_{stat} + VI$ Gl. (01)

Das relative Totvolumen (relative void volume) ε ist definiert nach $\varepsilon = VI / VS \quad (0 \leq \varepsilon \leq 1)$ Gl. (02)

Bei der Trennung eines Substanzgemisches farbiger Stoffe auf einer Chromatographiesäule erhält man nach einiger Zeit das in Abb. 3a gezeigte Ergebnis. Üblicherweise ist die Front, d.h. die Trennschicht zwischen der vor der Probeaufgabe vorhandenen Flüssigkeit und dem der Probe nachfolgenden Elutionsmittel (die meist chemisch identisch sind) nicht sichtbar. Die Lage der Front kann jedoch dann leicht bestimmt werden, wenn dem zu trennenden Substanzgemisch eine

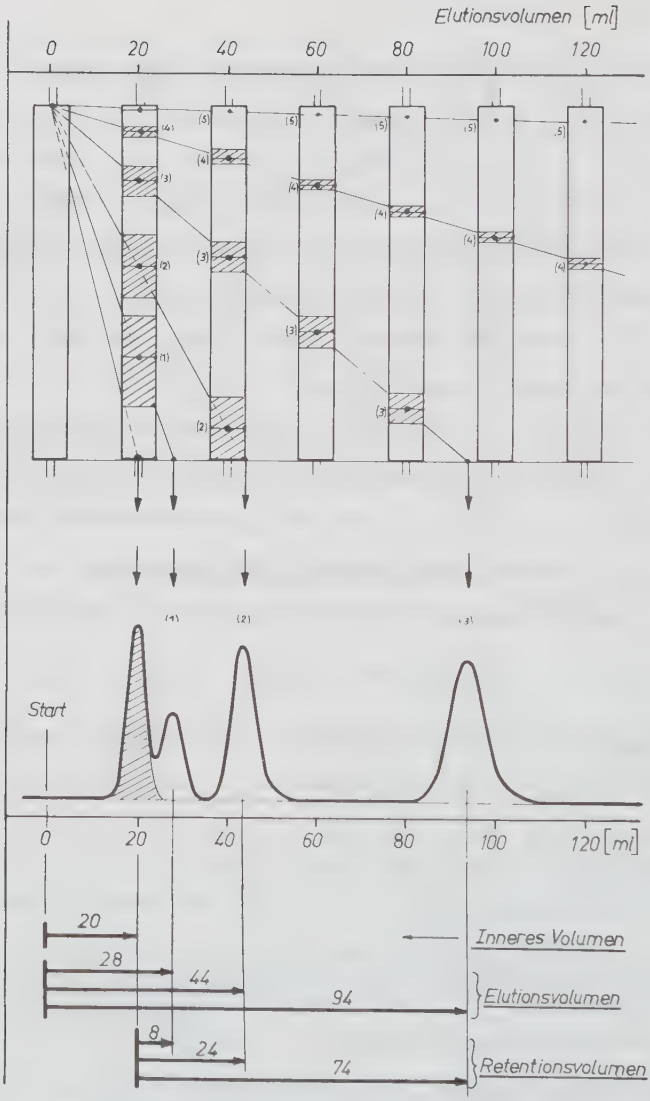


Abb. 3a Säulenchromatographische Trennung eines Gemisches (schematisch)

Abb. 3b Elutionschromatiogramm eines Gemisches (schematisch)

(möglichst farbige) Verbindung beigemischt wird, die mit der stationären Phase keine bzw. eine vernachlässigbare Wechselwirkung zeigt. Bei DEAE-Cellulose wird diese Bedingung am ehesten durch Kationen erfüllt. In vielen Versuchen hat sich hierfür der kationisch aufgebaute Farbstoff Malachitgrün bewährt, der als Farbstoff zugleich erlaubt, die Qualität der Säulenpackung durch Beobachtung der relativ schnell wandernden Elutionsbande zu kontrollieren.

Setzt man die Chromatographie weiter fort, so werden die einzelnen Substanzen nacheinander aus der Säule herausgewaschen, und man erhält bei Einschaltung eines geeigneten Detektors das in Abb. 3b gezeigte Elutionsdiagramm. In dieser Abb. erscheinen außer dem schon genannten Inneren Volumen VI = VE(Front) die Elutionsvolumina VE(X) der Substanzen X (X = 1,2 ....5).

Das <u>Innere Volumen</u> ist, wie schon erwähnt, gleich dem Elutionsvolumen, welches durch die Trennsäule fließt vom Start der Probeaufgabe bis zum Auftreten des Konzentrationsmaximums der indifferenten Substanzen (z.B. Malachitgrün) im Detektor.

Das <u>Elutionsvolumen VE(X)</u> gibt das Volumen an, welches durch die Trennsäule fließt vom Start der Probeaufgabe bis zum Auftreten des Konzentrationsmaximums der Substanz X im Detektor.

Totvolumina (VT) außerhalb der Trennsäule müssen besonders bei kleinen Elutionsvolumina berücksichtigt werden. Im folgenden wird unter Elutionsvolumen durchweg das um das Volumen (VT + 0,5 VP) korrigierte Elutionsvolumen angegeben, auch wenn die Korrektur nicht mehr im besonderen genannt wird; VP ist das Probevolumen in der Probenschleife. Einzelheiten sind im Anhang näher erläutert.

Das Elutionsvolumen ist mindestens so groß wie das Innere Volumen VI, im allgemeinen jedoch um geringe oder auch erhebliche Beträge größer als VI; diese Volumendifferenz $\Delta V = VE(X) - VI$ stellt ein Maß für die Größe der Wechselwirkungen zwischen der Substanz X, dem Elutionsmittel und der stationären Phase dar und wird im folgenden als das Retentionsvolumen bezeichnet: $VR(X) = VE(X) - VI$ Gl. (03)

Innere Volumina, Elutionsvolumina und Retentionsvolumina sind abhängig sowohl von Eigenschaften der Verbindung X als auch von den Säulenparametern.
Um eine von den Säulenparametern (zumindest weitgehend) unabhängige Größe zu erhalten, welche im wesentlichen nur die Größe der Wechselwirkung zwischen der Substanz X, dem Elutionsmittel und dem Adsorbens charakterisiert, wird die Absolute Retention RA(N) wie folgt definiert:

$$RA(X) = VR(X) / VI = [VE(X) - VI] / VI$$
$$= [VE(X) / VI] - 1 \qquad \text{Gl. (04)}$$

Bei nahe verwandten Verbindungen oder solchen, die aus irgendwelchen Gründen verglichen werden sollen, hat sich die folgende Definition der Relativen Retention RR(X,R) bewährt:

$$RR(X,R) = RA(X)/RA(R) = VR(X)/VR(R) \qquad \text{Gl. (05)}$$

Der Index (X,R) in RR(X,R) soll bedeuten: Relative Retention der Verbindung X, relativ zur Vergleichsubstanz R). Das bisher Genannte soll an einem Auswertebeispiel erläutert werden; die Zahlenwerte beziehen sich auf die schematischen Darstellungen in den Abb. 3a und 3b:

Verbindung (X)	VE(X) Frakt.	VR(X) Frakt.	RA(X)	RR(X,(3))
Front	20	0 (per def.)	0 (per def.)	nicht def.
(1)	28	8	0,40	0,11
(2)	44	24	1,20	0,32
(3)	94	74	3,7 →	1,00
(4)	270	250	12,5	3,38
(5)	2660	2640	132	35,7

Tab. 1 Numerische Auswertung eines Chromatogramms.

Die durch die Gll. (03), (04) und (05) definierten Begriffe haben sich bei der Auswertung einer Vielzahl von Chromatogrammen bewährt. Diese Begriffe sind in den IUPAC-Empfehlungen zur Ionenaustausch-Nomenklatur (IUP-72) nicht genannt. Vergleiche mit ähnlichen in der Literatur häufiger verwendeten Begriffen sind durch die Tabelle im Anhang möglich; dies erleichtert die Verknüpfung experimenteller Angaben verschiedener Autoren.

2.4. Retentionskurven

Viele der in Abschnitt 3. beschriebenen Verbindungen wurden über einen Konzentrationsbereich von 0,1 M bis 3 M H_2SO_4 untersucht. Die beobachteten Elutionsvolumina und damit auch die Retentionswerte zeigen große Unterschiede zwischen gering adsorbierten Anionen (z.B. Br^- mit RA $\approx$ 0,70) und sehr stark adsorbierten Anionen (z.B. $ReBr_6^{2-}$ mit RA $\approx$ 50; beide RA-Werte beziehen sich auf 1 M H_2SO_4). Um diese großen Unterschiede darstellen zu können, wurde eine doppelt-logarithmische Darstellung gewählt. Diese Kurven, welche die Abhängigkeit der Retentionswerte von der Konzentration des Elutionsmittels in doppelt-logarithmischer Darstellung zeigen, werden im folgenden als Retentionskurven bezeichnet; dieser Begriff wurde in Anlehnung an den gängigen Begriff Verteilungskurve bei der Darstellung der Abhängigkeit der Verteilung von der Konzentration gewählt. Beispiele solcher Dar-

stellungen von Retentionskurven sind in Abschnitt 3. zu finden.

Die logarithmische Darstellung der Retention bringt auch den Vorteil, daß die Umrechnung von absoluter zu relativer Retention graphisch erfolgen kann durch vertikales Verschieben übereinandergelegter Netzpapiere; dies ist direkt aus der logarithmischen Form der Gl. (05) zu erkennen.

$$\lg RR(N,R) = \lg \left[RA(N)/RA(R)\right] = \lg RA(N) - \lg RA(R) \qquad \text{Gl. (05)}$$

2.5. Charakterisierung der Chromatogramm-Peaks

Die Peaks können über Eigenschaften der zugehörigen Fraktion(en) des Eluats charakterisiert werden. Folgende Beispiele können genannt werden: UV-Spektrum der Lösung (z.B. ReO_4^-); Fällungsreaktion (z.B. J^- als AgJ); Farbreaktion (z.B. $JO_3^- + J^-$ in saurer Lösung unter Bildung von J_2); aktivierungsanalytische Bestimmung der Br/Re-Verhältnisse in der Reihe der Hydrolyseprodukte $\left[ReBr_nX_{6-n}\right]^z$ ($X = H_2O$, OH^-) des $ReBr_6^{2-}$; näheres dazu bei SCHEIBLE (SCH-75). Intensiv und charakteristisch gefärbte Verbindungen können durch die Beobachtung der Wanderung ihrer gefärbten Zonen durch die Trennsäule charakterisiert werden (z.B. Hexabromometallate von Re, Os, Ir). In vielen Fällen wird die Zuordnung eindeutig durch die Bestimmung der Retentionswerte, wobei die relative Retention meistens eine verläßlich Größe darstellt (z.B. die Abstufung in der Reihe $ReCl_6^{2-}$, $ReFCl_5^{2-}$, $ReF_2Cl_4^{2-}$ usw.).

Die genannten Beispiele zeigen, daß die Art der Charakterisierung durch die Problemstellung bedingt ist, deshalb wird hier auf nähere Einzelheiten bei den einzelnen Beispielen in den Abschnitten 3. und 5. verwiesen.

2.6. Testgemisch

Im Laufe der Arbeiten hat es sich als nützlich erwiesen, ein Testgemisch vor dem Start der eigentlichen Trennung zu chromatographieren. Das Testgemisch soll mit vertretbarem Zeitaufwand folgende Kontrollen ermöglichen:

a) Überwachung der Qualität der Austauscherpackung.
b) Bestimmung des Inneren Volumens.
c) Kontrolle des Funktionszustandes und der variablen Parameter der Chromatographie-Anlage (Pumpe, Probeinjektion, Säule, Detektor, Fraktionierung, Registrierung des Chromatogramms).
d) Kontrolle der Auswertung von Chromatogrammen (entsprechend Tab. 1).

Eine Testlösung, welche diese Bedingungen erfüllt, besteht aus einer wässrigen Lösung von Malachitgrün (0,0003 M), KBr (0,020 M), $KReO_4$ (0,002 M). 1 ml dieser Probelösung ergibt nach der Trennung an Säulen mit unterschiedlich großem Inneren Volumen, bei variablen Konzentrationen des Elutionsmittels und Registrierung bei 217 nm drei Peaks vergleichbarer Intensität. Malachitgrün läuft mit der

Front und dient damit zur Bestimmung des Inneren Volumens und zur Kontrolle der Packung. In Abb. 4 ist ein typisches Chromatogramm dieser Testmischung dargestellt.

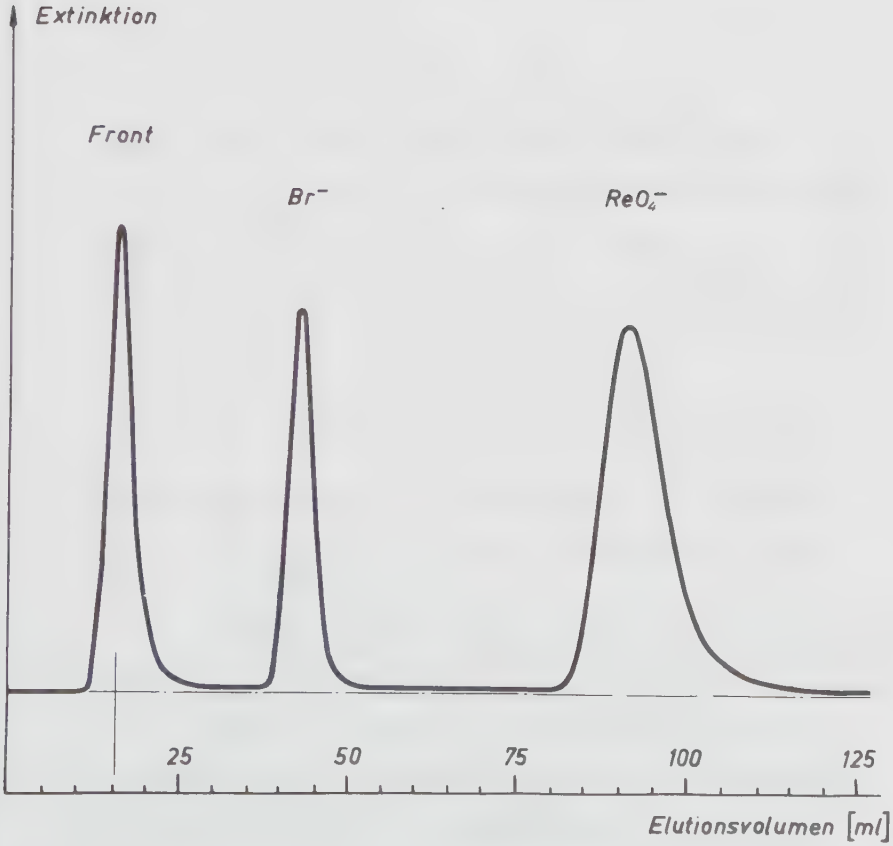


Abb. 4 Elutionschromatogramm eines Testgemisches

3. SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN

3.1. Auswahl der Anionen

Neben den in Abschnitt 1. direkt genannten Ausgangsverbindungen der Gemischtligandkomplexe (ReF_6^{2-}, $ReCl_6^{2-}$, $ReBr_6^{2-}$) für die gemischten Hexa-fluoro-chloro- und Hexa-chloro-bromo-rhenate, sowie $OsCl_6^{2-}$ und $OsBr_6^{2-}$ für die gemischten Halogeno-hydroxo-aquo-komplexe) wurden weitere verwandte Verbindungen in die Untersuchungen einbezogen. Sie mußten zumindest die Bedingung erfüllen, in stark schwefelsaurem Milieu hinreichend stabil gegen Hydrolyse, Redoxprozesse und Ligandenaustausch zu sein. Es ergaben sich folgende Gruppen:

a) Freie Liganden der Hexahalogenometallate und analoge Verbindungen: Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-.
b) Perrhenat als Abbauprodukt vieler Rheniumkomplexe und weitere Oxokomplexe: ReO_4^-, MnO_4^-, NO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$.
c) Hexafluorometallate: ReF_6^{2-}, OsF_6^{2-}, IrF_6^{2-}.
d) Hexachlorometallate: $ReCl_6^{2-}$, $OsCl_6^{2-}$, $IrCl_6^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$.
e) Hexabromometallate: $ReBr_6^{2-}$, $OsBr_6^{2-}$, $IrBr_6^{2-}$
f) Hexachlorometallat mit Ladung (3-) und Hexa-(chloro-aquo)-gemischtligandkomplexe: $RhCl_6^{3-}$, $\left[RhCl_5(H_2O)\right]^{2-}$, $\left[RhCl_4(H_2O)_2\right]^-$.

g) Anionen schwacher Säuren (als Ergänzung zu a) und b)):

F^-; $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$.

3.2. Einzeluntersuchungen

3.2.1. Halogenid-Ionen Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-.

Als Proben wurden wässrige Lösungen der entsprechenden Kaliumsalze (p.a.) eingesetzt; die Lösungen waren 10^{-3}M (bei KCl 10^{-2}M). Bei Probevolumina von 1 ml entsprach dies jeweils 1 µMol bzw. 10 µMol. Weitere Versuchsbedingungen sind im Anhang genannt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Abb. 5a und 5b dargestellt.

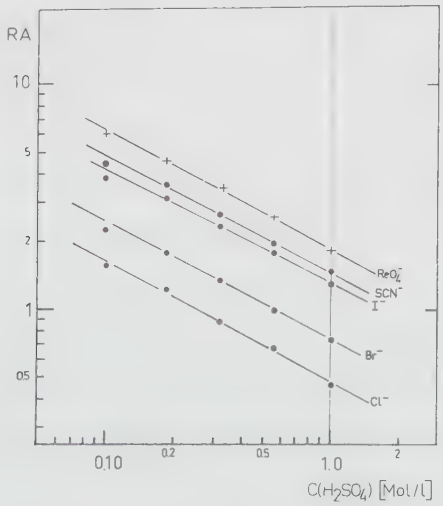


Abb. 5a Retentionskurven der Anionen Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-

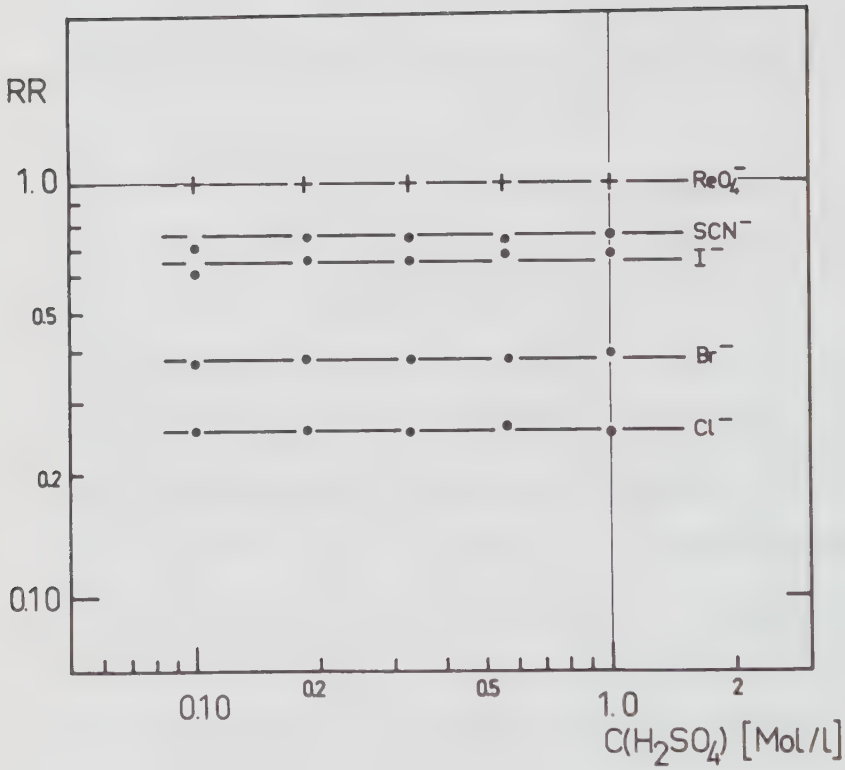


Abb. 5b Retentionskurven der Anionen Cl^-, Br, I^-, SCN (relativ zu ReO_4^-)

Die Elutionsfolge Cl^-- Br^-- I^-- SCN^- entspricht der Selektivitätsreihe an Kunstharzaustauschern (DEA-69)+). Diese Folge spiegelt die Zunahme des Ionenradius und der Polarisierbarkeit bei konstanter Ladung wider, worauf RIEMAN und WALTON++) (RIE-70) hinweisen.

+) DEAN (1969), p. 94

++) RIEMAN-WALTON (1970), p. 43-51

In Abb. 6 ist ein Chromatogramm wiedergegeben, das die Trennung der Ionen Cl^-- Br^-- I^- zeigt. Diese Trennung kann verglichen werden mit entsprechenden Trennungen an Kunstharzaustauschern (Übersicht bei SAMUELSON (SAM-63)).

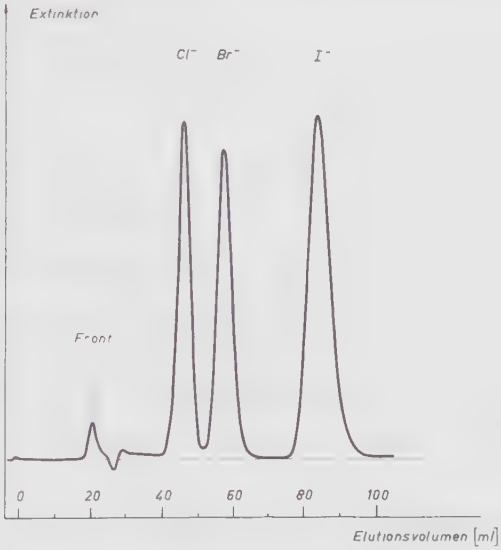


Abb. 6. Elutionschromatogramm der Trennung von Cl^-, Br^-, I^- .

Die Retentionskurven (Abb. 5a) sind weitgehend parallel und haben eine leichte Krümmung; die Steigungen betragen bei ~0,10 M -0,50 ± 0,05 und bei ~1 M -0,55 ± 0,05.

In der Abb. 5b der relativen Retention bilden die Retentionskurven eine waagrechte Geradenschar; dadurch kommt die nahe Verwandtschaft der untersuchten Anionen noch

stärker als in Abb. 5a zum Ausdruck. ReO_4^- wurde als Referenzion gewählt, da es Bestandteil des Testgemisches ist und bei vielen der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Versuchen ebenfalls als Referenzion verwendet wird.

3.2.2. Oxo-Anionen ReO_4^-, MnO_4^-, NO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$.

Als Proben wurden wässrige Lösungen der entsprechenden Kaliumsalze (p.a., Fa. Merck) eingesetzt; die Lösungen waren 10^{-3}M. Bei Probevolumina von 1 ml entsprach dies jeweils 1 μMol. Weitere Versuchsbedingungen sind im Anhang genannt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Abb. 7a und 7b dargestellt.

Die Retentionskurven von ReO_4^-, MnO_4^-, NO_3^-, BrO_3^-, IO_3^- zeigen große Ähnlichkeit mit den Retentionskurven der Halogenidionen: die Kurven sind annähernd parallel und haben eine leichte Krümmung; die Steigungen betragen ebenfalls ~ - 0,50 bei 0,1 M bzw. ~ - 0,45 bei 1 M H_2SO_4.

Die Elutionsfolge EO_3^- -EO_4^- spiegelt die Zunahme der Ionenradien wider; für die Reihungen in den Untergruppen (IO_3^--BrO_3^-- NO_3^- bzw. ReO_4^--MnO_4^-) fallen einleuchtende Deutungen schwer.

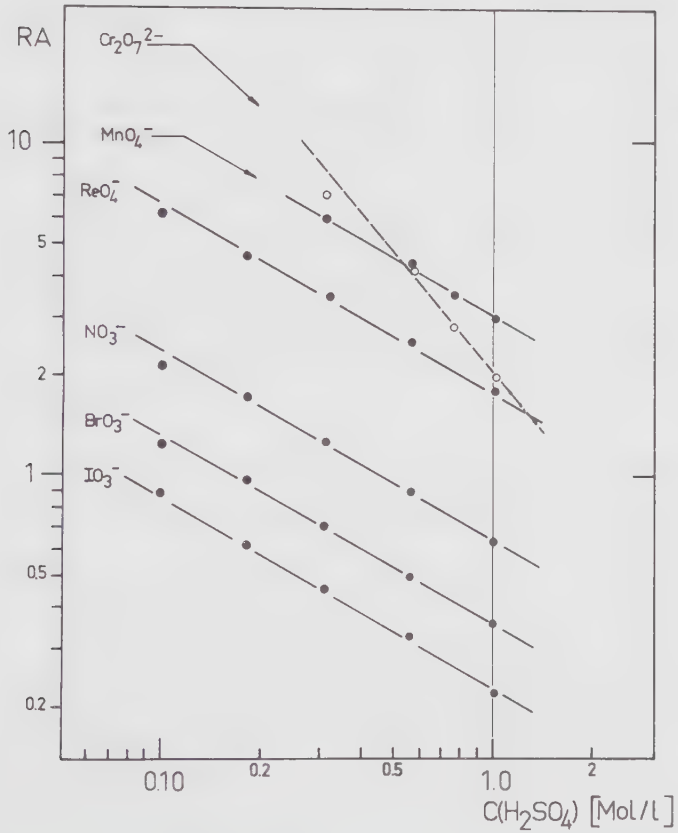


Abb. 7a Retentionskurven von Oxoanionen

DEAN+) (DEA-69) gibt die Elutionsreihe BrO_3^- - NO_3^- - ClO_4^- an; die Ergebnisse an DEAE-Cellulose stehen damit also in Einklang.

+) DEAN (1969), p. 94

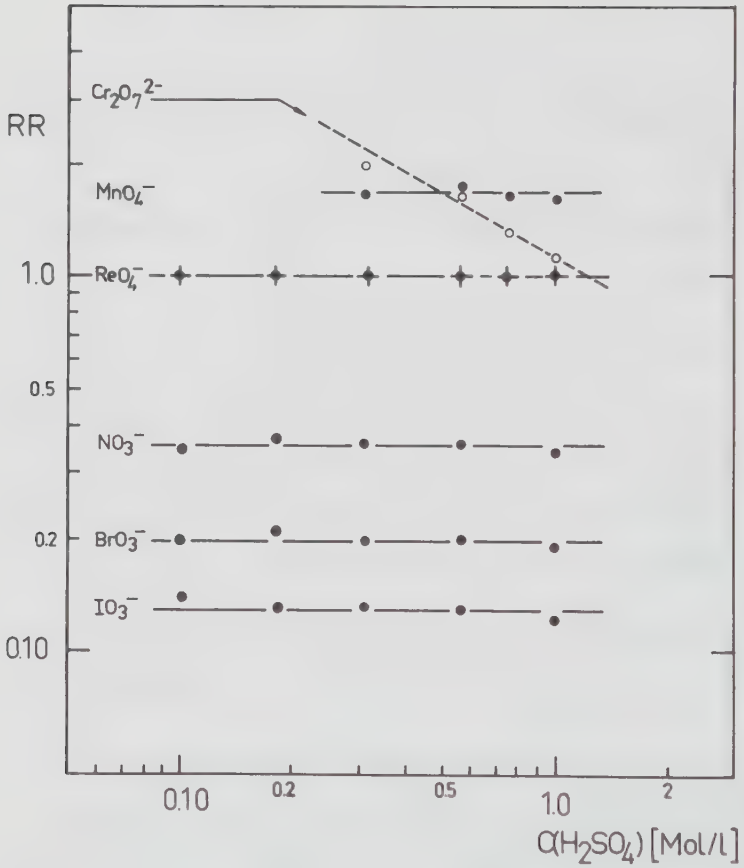


Abb. 7b Retentionskurven von Oxoanionen (relativ zu ReO_4^-)

Die Retentionskurven (in Abb. 7a) der Ionen haben mit Ausnahme von $Cr_2O_7^{2-}$ eine schwache Krümmung; die Steigung nimmt von ~ - 0,50 bei 0,1 M auf ~ - 0,55 bei 1 M H_2SO_4 zu.

Dichromat verhält sich abweichend von den übrigen Ionen: seine Retentionskurve kreuzt bei ~ 0,5 M H_2SO_4 die Kurve

von MnO_4^-; die Steigung beträgt ~-1,1 . $Cr_2O_7^{2-}$ ist zugleich das einzige Ion in dieser Gruppe von Anionen, das die Ladung (2-) trägt. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Steigung von Retentionskurven proportional zu (-n) ist.

Dieser Unterschied im chromatographischen Verhalten bei Änderung der Konzentration des Elutionsmittels kommt in der Abb. 7b der relativen Retention deutlich zum Ausdruck; ReO_4^- wurde als Referenzion gewählt, da es zugleich Bestandteil des Testgemisches ist.

3.2.3. Hexafluorometallate ReF_6^{2-}, OsF_6^{2-}, IrF_6^{2-}

Die entsprechenden Kaliumsalze K_2MF_6 wurden durch Umsetzen der entsprechenden Bromokomplexe K_2MBr_6 in KHF_6-Schmelzen nach WEISE (WEI-56) hergestellt; pulverröntgenographische Aufnahmen der aus Wasser umkristallisierten Produkte zeigten keine Fremdlinien, was Verunreinigungen bis zu einigen % jedoch nicht ausschließt. Die Probelösungen wurden jeweils kurz vor der Probeinjektion durch Lösen von ~10 mg pro 1 ml H_2SO_4 derselben Konzentration hergestellt, die für die anschließende Elution benutzt wurde. Zur Detektion wurde die Extinktion bei 207 nm kontinuierlich im Eluat gemessen. Weitere Versuchsbedingungen sind im Anhang genannt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Abb. 8a, 8b, 9 und 10 dargestellt. Das praktisch übereinstimmende chromatographische Verhalten der drei Hexafluorometallate kommt in der Darstellung der Retention relativ zu ReO_4^- deutlich zum Ausdruck (bei OsF_6^{2-} und IrF_6^{2-} sind als Referenzsubstanz jeweils ReO_4^- eingetragen, dessen Retentionswerte vom jeweils vorausgegangenen Testlauf mit Malachitgrün, Br^- und ReO_4^- stammen. Die Steigung relativ zu ReO_4^- beträgt $-0{,}5 \pm 0{,}1$; die Steigung der absoluten Retention beträgt $-1{,}1 \pm 0{,}1$.

Das übereinstimmende chromatographische Verhalten kann dadurch erklärt werden, daß die Chemie in Lösung im wesentlichen durch die relativ stark solvatisierte Fluor-Ligandensphäre bestimmt wird und geringe Unterschiede der Zentralatome nicht wirksam werden können. Dieses Bild würde allerdings zugleich fordern, daß beim Übergang von der Reihe der Hexafluorometallate in die analoge Reihe der Hexachlorometallate Unterschiede der Zentralatome durch die "weichere" Ligandensphäre "hindurchdringen" sollten (vgl. dazu Abschnitt 3.2.4.) und Unterschiede im chromatographischen Verhalten zu beobachten sein müßten.

In allen Chromatogrammen von ReF_6^{2-} waren neben dem Hauptpeak jeweils Peaks zu erkennen, deren Retention mit dem Retentionswert von ReO_4^- vom jeweils vorausgehenden Testlauf

übereinstimmte; die Intensität dieses Peaks relativ zum ReF_6^{2-}-Peak nahm zu, wenn K_2ReF_6 schon länger als nur wenige Minuten vor der Probeinjektion aufgelöst worden war. Die Zuordnung dieses Nebenpeaks als ReO_4^- wurde durch die Aufnahme von UV-Spektren bestätigt. Die Bildung von ReO_4^- in sauren Lösungen von ReF_6^{2-} ist durch hydrolytischen Abbau und anschließende Oxidation durch stets anwesenden Luftsauerstoff verständlich.

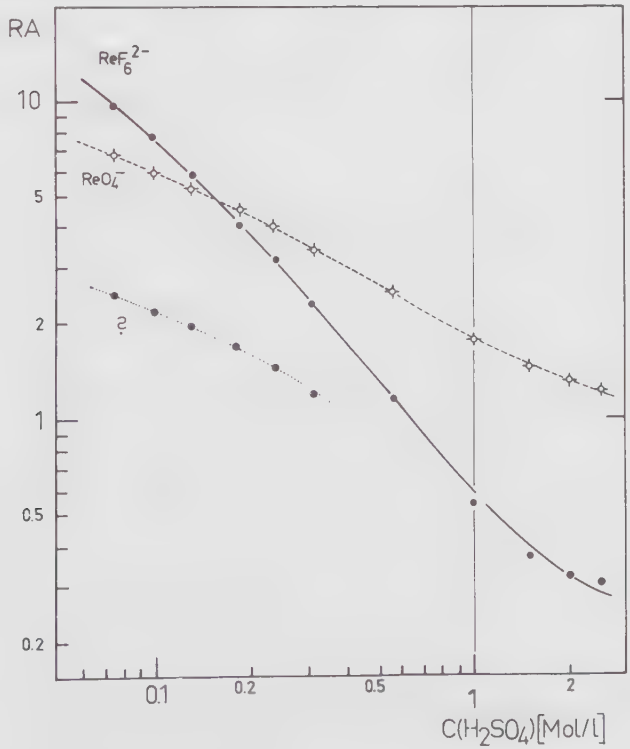


Abb. 8a Retentionskurve von ReF_6^{2-}

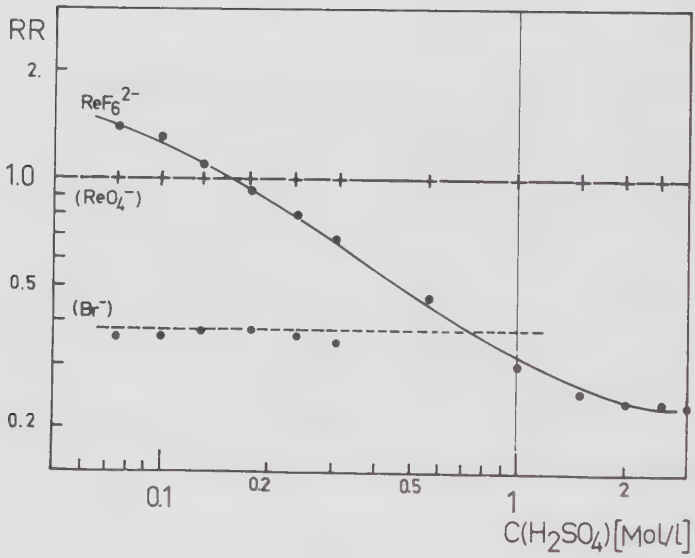


Abb. 8b Retentionskurve von ReF_6^{2-} (relativ zu ReO_4^-)

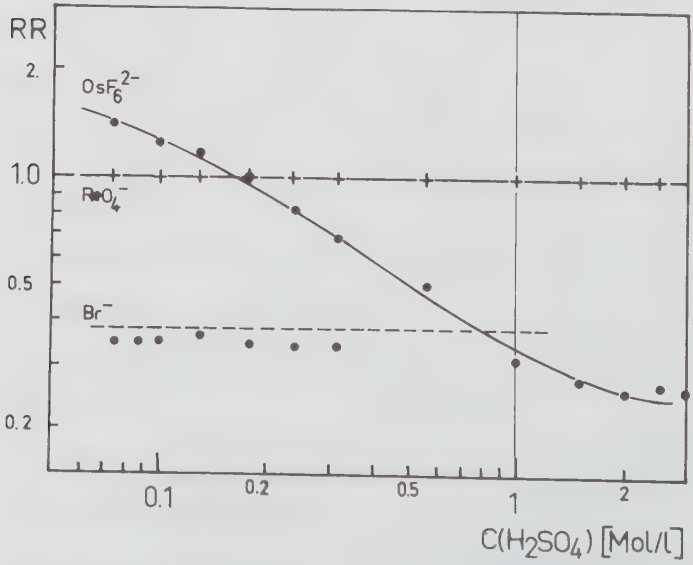


Abb. 9 Retentionskurve von OsF_6^{2-} (relativ zu ReO_4^-)

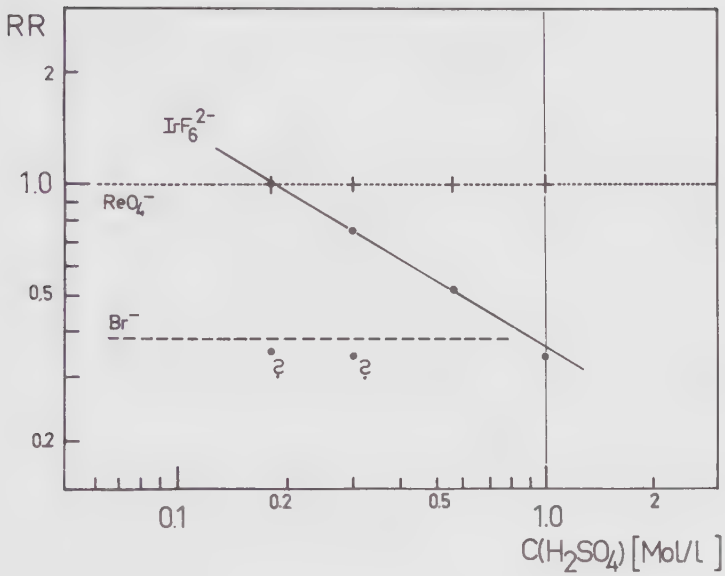


Abb. 10 Retentionskurve von IrF_6^{2-} (relativ zu ReO_4^-)

Die Retentionskurven von ReO_4^- und ReF_6^{2-} schneiden sich im Bereich von ~ 0,20 M H_2SO_4. Die Abb. 11 c zeigt die Schwierigkeit, Doppelpeaks zu erkennen. Erst die Variation der Konzentration des Elutionsmittels (Abb. 11a, 11b, 11d) kann eindeutige Klärung bringen (vgl. hierzu DEAN+) (DEA-69), KARGER et al.++) (KAR-73) und SNYDER et al. (SNY-74)).

In allen Chromatogrammen von ReF_6^{2-}, OsF_6^{2-}, IrF_6^{2-} waren zusätzlich jeweils meist schwache, schnellaufende Peaks zu erkennen (Abb. 8b, 9, 10). Deren Zuordnung ergab sich wie folgt: die Peaks haben ähnliche Retentionswerte relativ zu ReO_4^-; die RR-Werte betragen 0,37 ± 0,03 und sind unabhängig

+) DEAN (1969), p. 103-106

++) KARGER et al. (1973), p. 146-151

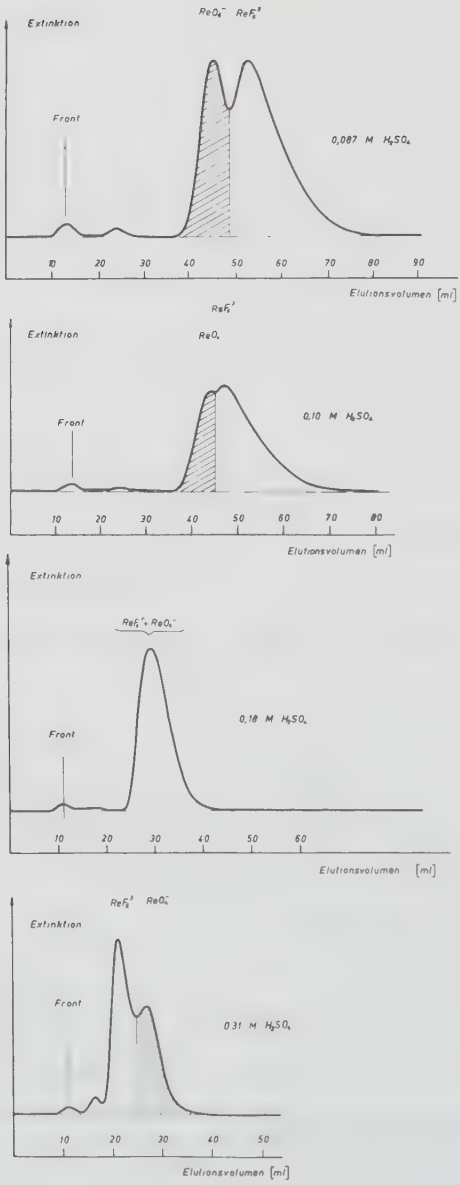


Abb. 11a, b, c, d Elutionschromatogramme von Trennungen ReO_4^-/ReF_6^{2-}

von der Konzentration des Elutionsmittels. Der Vergleich mit Abb. 5b legt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um Br^- handelt, da die Retention RR (Br^-, ReO_4^-) den Wert - 0,40 hat. Aus der Art der Herstellung der drei Präparate ist dies relativ leicht verständlich. Es kann sich um Reste von KBr aus der Umsetzung $K_2MBr_6 + 6\ KF \xrightleftharpoons{KHF_2} K_2MF_6 + 6\ KBr$ handeln, wahrscheinlicher ist aber dessen Herkunft aus gemischten Fluoro-bromo-metallaten als Zwischenstufen der Ligandenaustauschreaktion in der KHF_2-Schmelze. Diese Gemischtligandkomplexe werden beim Umkristallisieren evtl. nicht vollständig hydrolysieren und erst im stärker sauren Milieu bei der Chromatographie unter Bildung von Br^- zerfallen.

3.2.4. Hexachlorometallate $ReCl_6^{2-}$, $OsCl_6^{2-}$, $IrCl_6^{2-}$.

K_2ReCl_6 wurde hergestellt nach WATT und THOMPSON (WAT-63) (Reduktion von $HReO_4$ mit H_3PO_2 in salzsaurer Lösung, + KCl, umfällen aus konz. HCl); K_2OsCl_6, K_2IrCl_6 und K_2PtCl_6 waren Präparate der Fa. Heraeus ohne näher spezifizierte Reinheit. An die Reinheit der Präparate brauchten keine hohen Forderungen gestellt werden, denn die Bestimmung der Retentionswerte würde weder erschwert noch verfälscht werden, da die Hauptkomponenten durch ihre Eigenfarbe und/oder ihre Absorptionsspektren eindeutig Chromatogrammpeaks zugeordnet werden können.

Von den Proben wurden teilweise für jede Trennung frische Lösungen von 5-10 mg pro ml 1 M H_2SO_4 hergestellt, teilweise wurden auch Lösungen derselben Konzentration für eine größere Anzahl von Trennungen hergestellt. Somit wurden auch Lösungen getrennt, die teilweise schon mehrere Tage alt waren ("gealterte Lösungen"). Weitere Einzelheiten über die Trennungen sind im Anhang genannt.

a) Hexachlororhenat (IV)

Die Ergebnisse sind durch die Abb. 12a und 12b dargestellt. $ReCl_6^{2-}$ zeigt bei niederer Konzentration des Elutionsmittels hohe Retentionswerte, was bei der Elution zu großen Elutionsvolumina und damit starker Verdünnung führt. Bei Erhöhung der Konzentration von 1 M auf 3 M H_2SO_4 gehen die Retentionswerte stark zurück. Die Steigung der Retentionskurve beträgt -1,2 ± 0,2 und flacht bei höherer Konzentration ab.

In allen Chromatogrammen waren neben $ReCl_6^{2-}$ (A) zwei weitere, jedoch relativ schwache Peaks (B) und (C) zu beobachten. Der Peak (B) konnte nicht direkt einer bekannten Verbindung zugeordnet werden; die Zuordnung analoger Komplexe gelang durch analoge Ergebnisse bei den anderen Hexachlorometallaten (siehe unten), bei den Hexabromometallaten (siehe Abschnitt 3.2.5.) und bei den Chloro-aquo-rhodaten (III). Die zweifelsfreie Identifizierung als $[ReCl_5(H_2O)]^-$ gelang jedoch erst durch die Untersuchungen von HAUSEN (siehe dazu Abschnitt 5.4.).

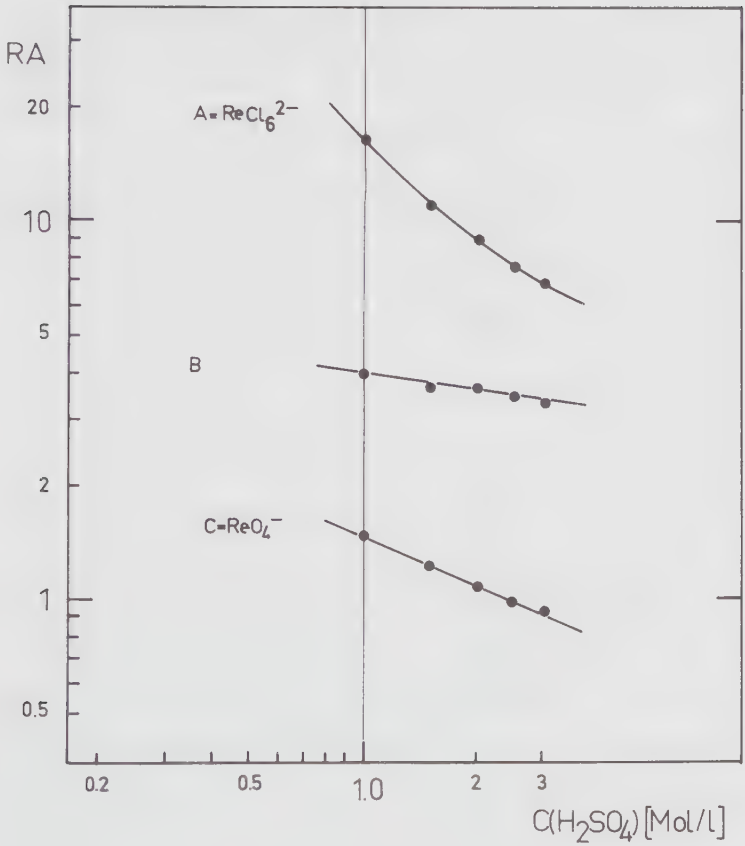


Abb. 12a Retentionskurve von $ReCl_6^{2-}$

Das Auftreten von $\left[ReCl_5(H_2O)\right]^-$ in gealterten Lösungen ist durch die in geringem Umfange auch schon bei Raumtemperatur einsetzende saure Hydrolyse zu erklären (sofern die Verbin-

dung nicht schon in der festen Ausgangsverbindung enthalten war). Über die weitere stufenweise Verdrängung von Chlorid-Liganden durch H_2O und/oder OH^--Gruppen und über die leichte Oxidierbarkeit dieser Gemischtligandkomplexe ist die Entstehung von ReO_4^- zu erklären. Die parallel hierzu freiwerdenden Cl^--Ionen konnten in den bei 217 nm registrierten Chromatogramm nicht nachgewiesen werden, da Cl^- erst unter 200 nm ausreichend hohe molare Extinktionskoeffizienten hat.

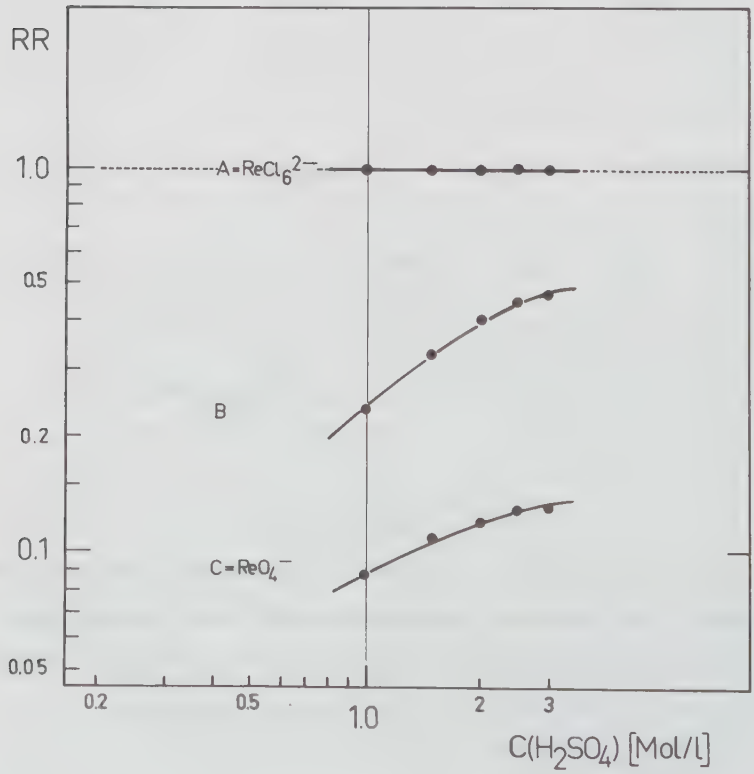


Abb. 12b Retentionskurve von $ReCl_6^{2-}$ (relative Retention)

Der Peak (C) wurde eindeutig als ReO_4^- charakterisiert durch den Retentionswert und durch das UV-Spektrum der Eluat-Fraktion.

b) Hexachlorometallate (IV) MCl_6^{2-} mit M = Os, Ir, Pt

Die Ergebnisse sind in den Abb., 13, 14, 15, 16a, 16b, 17 dargestellt. Die vier analogen Verbindungen MCl_6^{2-} mit M = Re, Os, Ir, Pt zeigen nur geringe chromatographische Unterschiede. Die Retentionswerte relativ zu $ReCl_6^{2-}$ (Abb. 16a, 16b) nehmen in der Reihe Re - Os - Ir - Pt um geringe Beträge ab. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist im Abschnitt 3.2.3. bei den analogen Hexafluorometallaten genannt. Die parallelen Kurvenzüge in Abb. 16b bedeuten, daß die genannten Anionen sich gleichartig verhalten bei Änderung der Konzentration des Elutionsmittels. Aus Abb. 16a ist als Steigung der Retentionskurven der Wert von $\sim -1{,}0$ bei 1 M H_2SO_4 zu entnehmen, bei Konzentrationen über 1 M werden die Kurven zunehmend flacher.

Übereinstimmend bei allen vier Hexachlorometallaten treten analoge Formen (B) in "gealterten" Probelösungen auf (Abb. 17). Die Analogie zu $\left[ReCl_5(H_2O)\right]^-$ gilt durch die annähernd deckungsgleichen Retentionskurven als erwiesen, was die Zuordnung B = $\left[MCl_5(H_2O)\right]^-$ nahelegt.

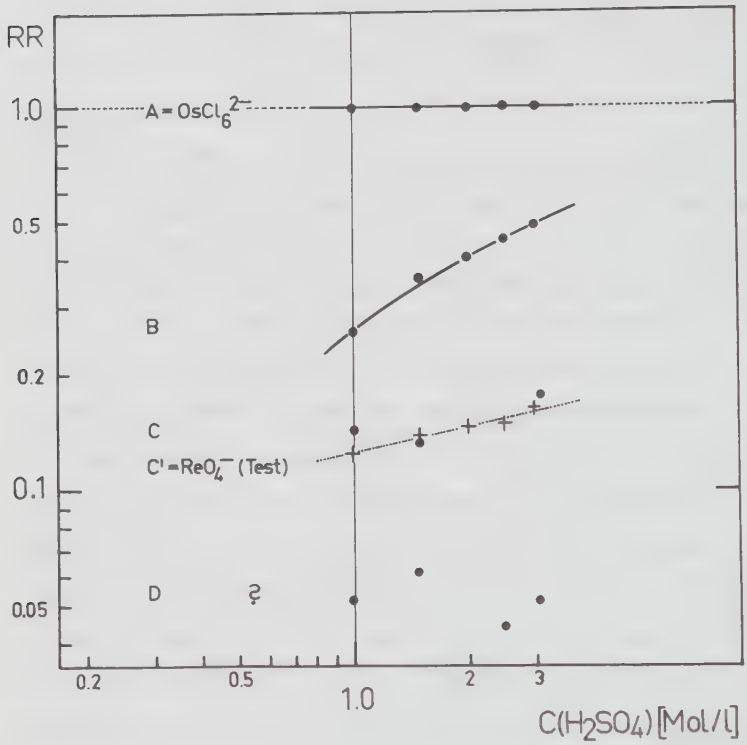


Abb. 13 Retentionskurve von $OsCl_6^{2-}$ (relative Retention)

Die Steigung der Retentionskurven dieser Verbindungen relativ zu MCl_6^{2-} betragen ~ + 0,5, was einer Ladungsdifferenz von (+ 1) der Form B = $\left[MCl_5(H_2O)\right]^-$ gegenüber A = MCl_6^{2-} entspricht.

Die weiteren bei Os, Ir, Pt auftretenden schwachen Peaks (außer (A) = MCl_6^{2-} und (B) = $\left[MCl_5(H_2O)\right]^-$) lassen sich nicht zuordnen; dies war auch nicht das Ziel dieser Arbeit.

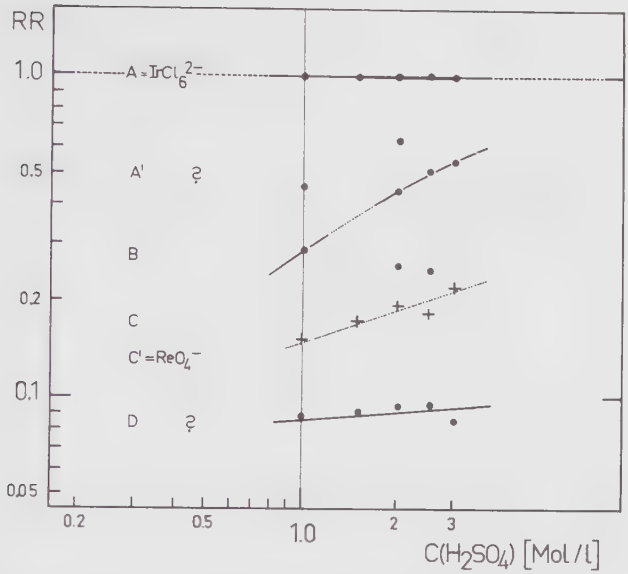


Abb. 14 Retentionskurve von $IrCl_6^{2-}$ (relative Retention)

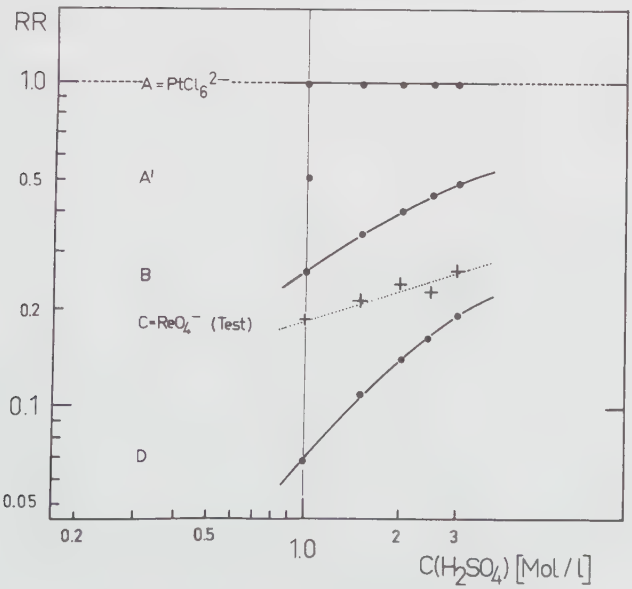


Abb. 15 Retentionskurve von $PtCl_6^{2-}$ (relative Retention)

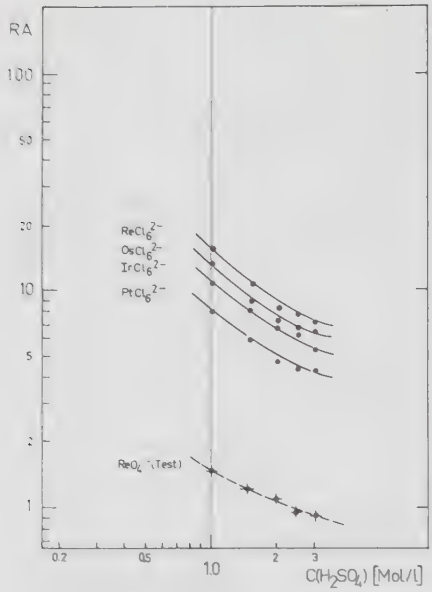


Abb. 16a Retentionskurven von MCl_6^{2-}; M = Re, Os, Ir, Pt

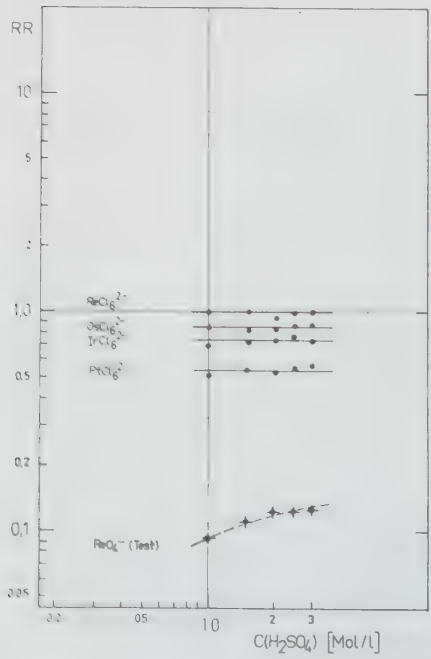


Abb. 16b Retentionskurven von MCl_6^{2-}; M = Re, Os, Ir, Pt

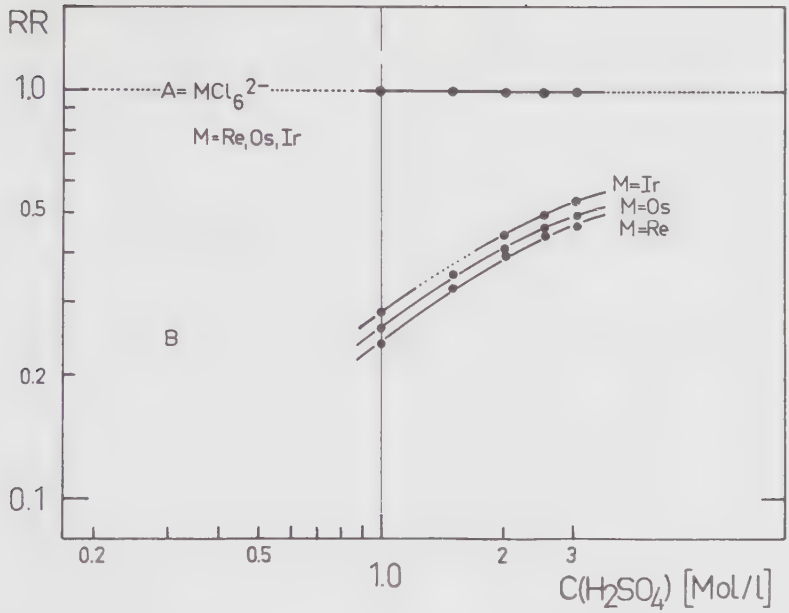


Abb. 17 Retentionskurven von $\left[MCl_5(H_2O)\right]^-$, M = Re, Os, Ir, Pt (relativ zu MCl_6^{2-})

3.2.5. Hexabromometallate $ReBr_6^{2-}$, $OsBr_6^{2-}$, $IrBr_6^{2-}$

K_2ReBr_6 wurde entsprechend der Vorschrift für K_2ReCl_6 hergestellt; K_2OsBr_6 und K_2IrBr_6 waren Präparate der Fa. Heraeus. An die Reinheit dieser Präparate brauchten keine hohen Forderungen gestellt werden, da durch geringe Verunreinigungen die Bestimmung von Retentionswerten weder erschwert noch verfälscht würde.

Die Ergebnisse sind durch die Abb. 18a, 18b, 19, 20, 21, 22a, 22b dargestellt.

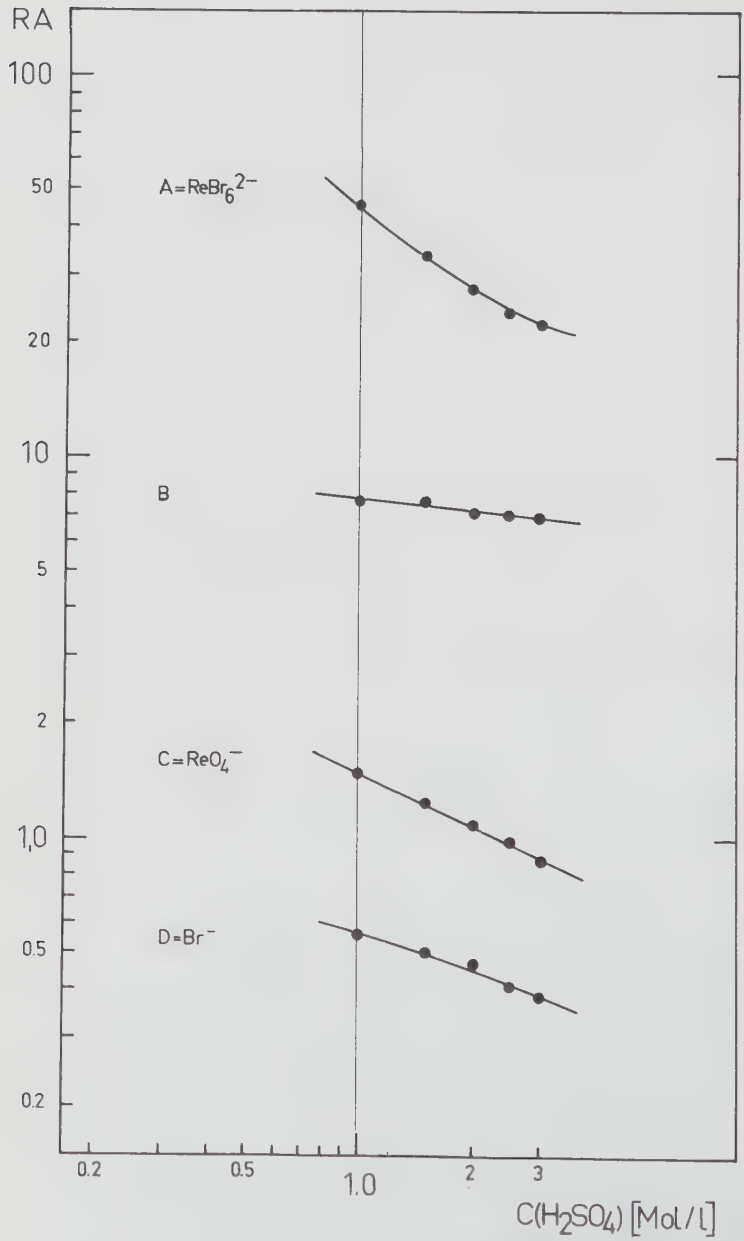


Abb. 18 a Retentionskurve von $ReBr_6^{2-}$

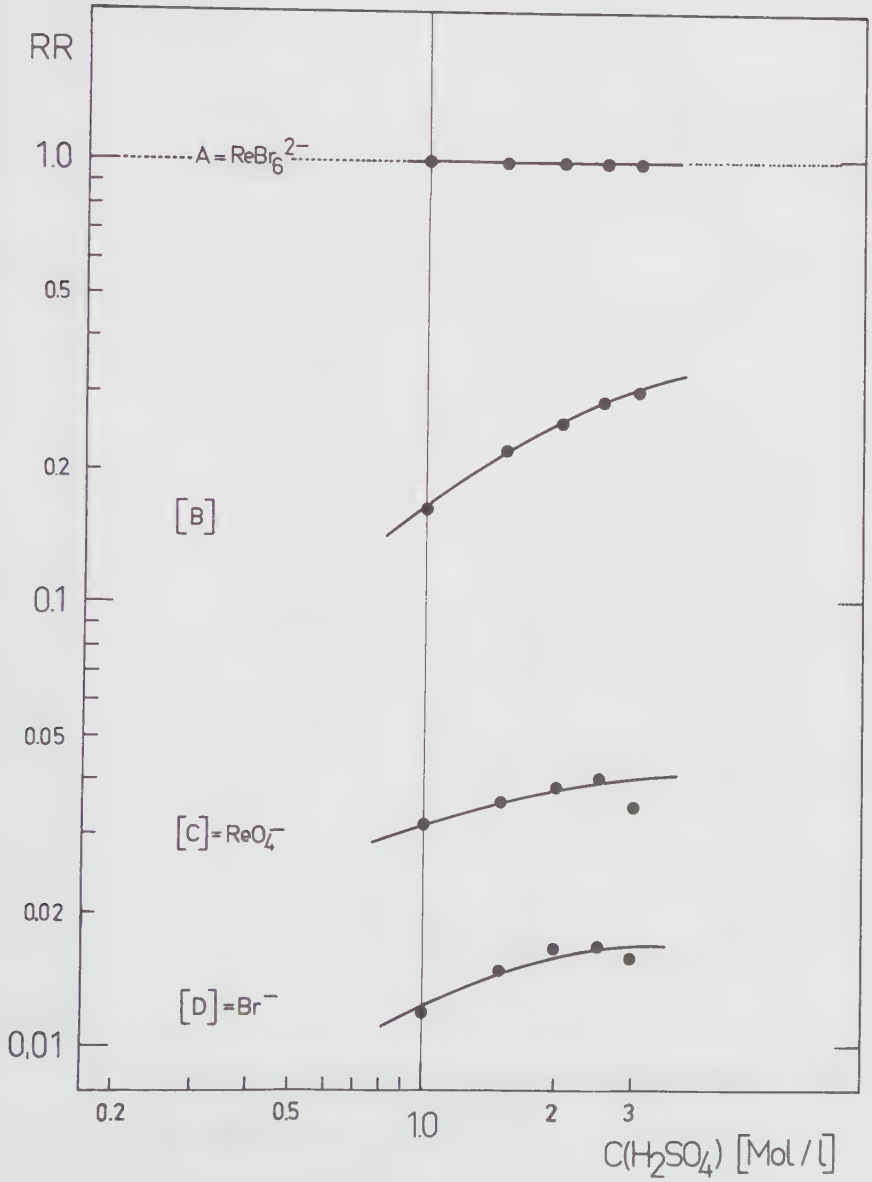


Abb. 18 b Retentionskurve von $ReBr_6^{2-}$ (relative Retention)

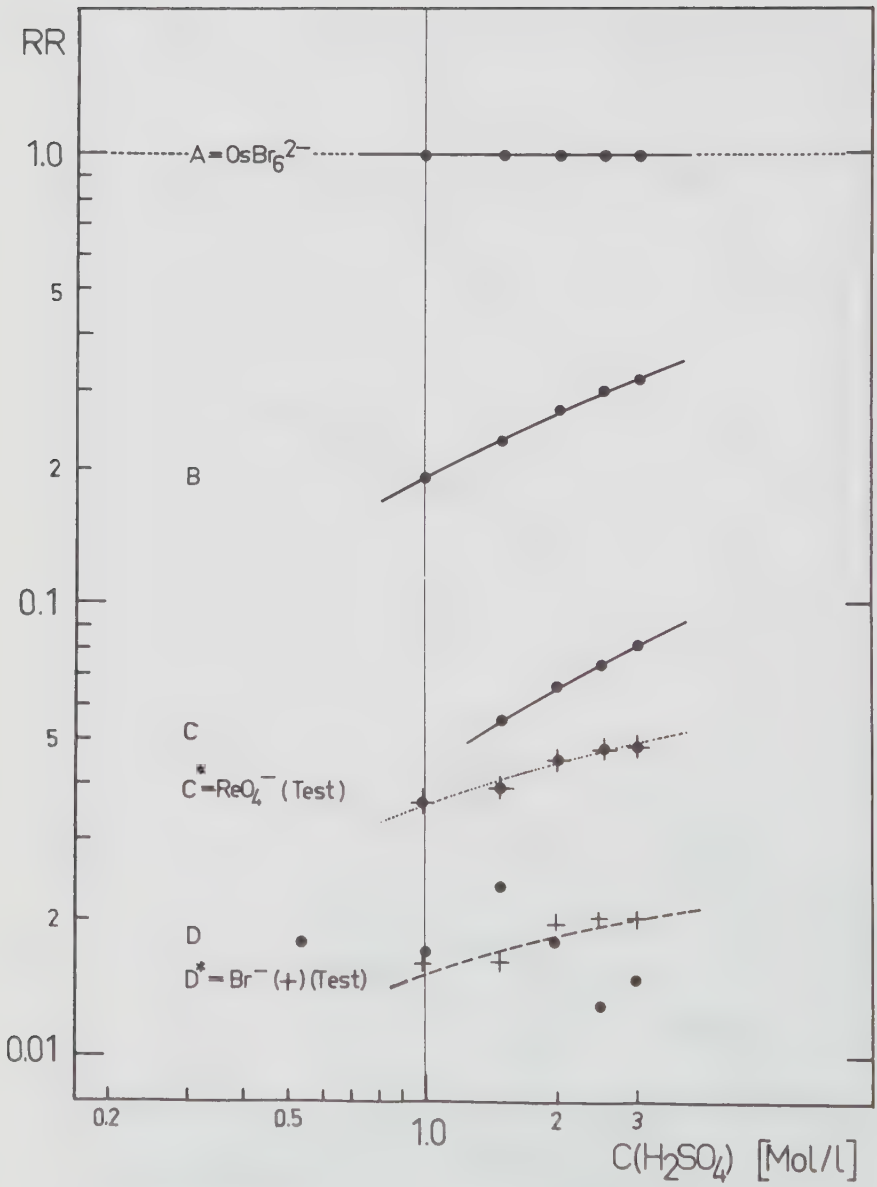


Abb. 19 Retentionskurve von $OsBr_6^{2-}$ (relative Retention)

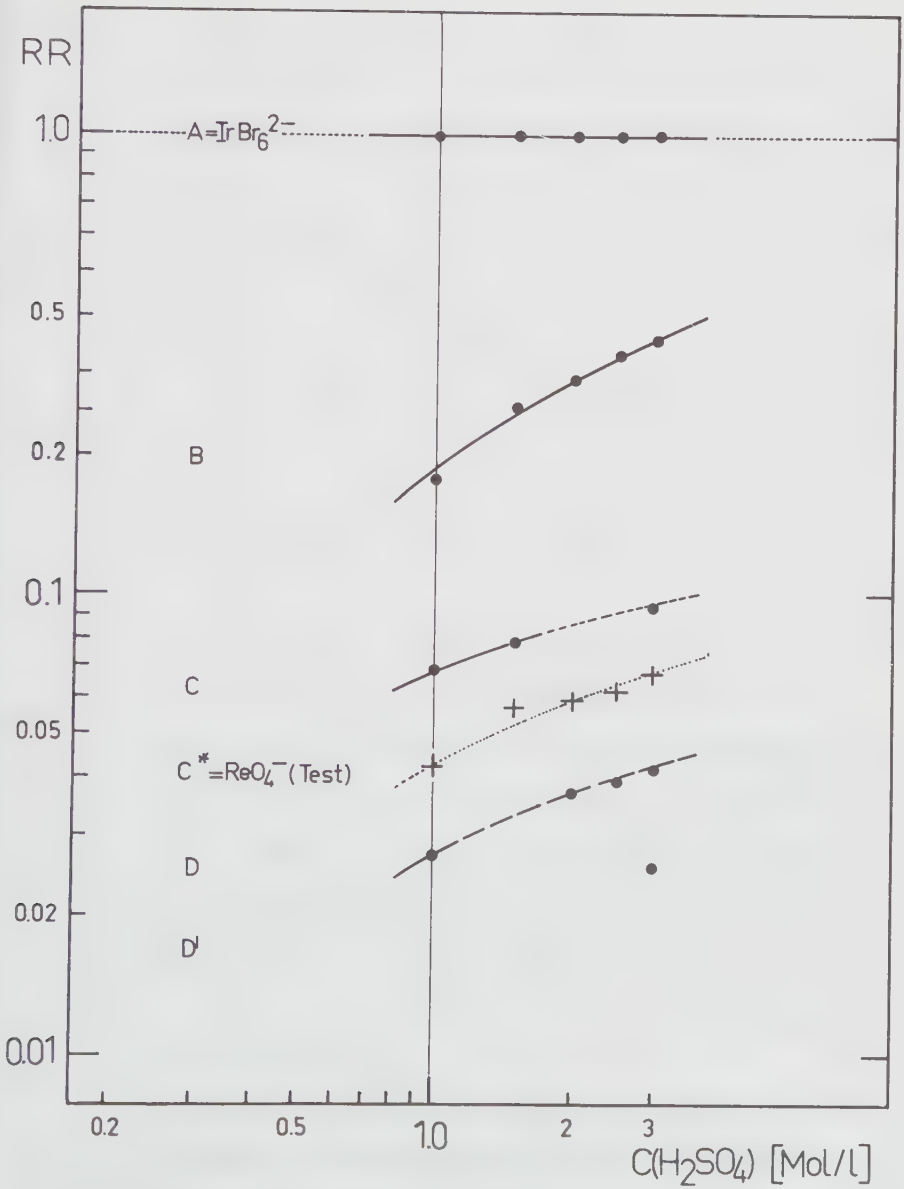


Abb. 20 Retentionskurve von $IrBr_6^{2-}$ (relative Retention)

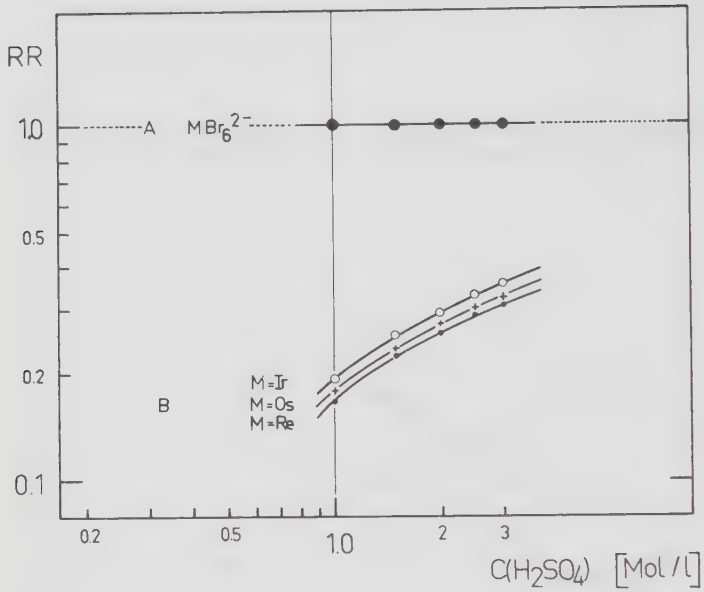


Abb. 21 Retentionskurven von $\left[MBr_5(H_2O)\right]^-$; M = Re, Os, Ir (relativ zu MBr_6^{2-})

a) <u>Hexabromorhenat</u> zeigt hohe Retentionswerte, die über den entsprechenden Werten von $ReCl_6^{2-}$ liegen. Dies führt bei der Elution zu großen Elutionsvolumina und damit zu starker Verdünnung. Bei Erhöhung der Konzentration auf 1 M bis 3 M gehen die Retentionswerte stark zurück. Die Steigung der Retentionskurve beträgt $\sim -1{,}0$ bei 1 M , über 1 M flacht die Kurve ab.

In allen Chromatogrammen waren neben $ReBr_6^{2-}$ (A) drei weitere Peaks (B), (C), (D) zu beobachten. Der Peak (B) konnte nicht direkt einer bekannten Verbindung zugeordnet werden;

eine Zuordnung zu analogen Komplexen war durch den Vergleich mit den Ergebnissen bei den anderen Hexabromometallaten (s. unten), bei den Hexachlorometallaten (s. 3.2.4.) und bei den Hexa-(Chloro-aquo-)rhodaten (III) (s. 3.2.6.) möglich und legte die Zuordnung (B) = $[ReBr_5(H_2O)]^-$ nahe. Die zweifelsfreie Identifizierung als $[ReBr_5(H_2O)]^-$ gelang jedoch erst durch die Untersuchungen von SCHEIBLE (SCH-75) über Hydrolyseprodukte von Hexahalogenometallaten (siehe Abschnitt 5.4.). Der Peak (C) wurde eindeutig als ReO_4^- identifiziert (Retentionswert und Absorptionsspektrum); Peak (D) wurde durch den Retentionswert, aber noch sicherer durch die relative Retention zu ReO_4^-, als Br^- identifiziert.

Das Auftreten von $[ReBr_5(H_2O)]^-$, ReO_4^- und Br^- in gealterten Lösungen ist durch die in geringem Umfang auch schon bei Raumtemperatur einsetzende saure Hydrolyse zu erklären (sofern die Verbindungen nicht schon im festen Ausgangsprodukt enthalten waren); über die weitere stufenweise Verdrängung von Bromid-Liganden durch H_2O- und/oder OH^--Gruppen und über die leichte Oxidierbarkeit dieser Produkte ist die Entstehung von ReO_4^- und Br^- zu erklären.

b) Hexabromometallate $OsBr_6^{2-}$, $IrBr_6^{2-}$

Die drei analogen Verbindungen $ReBr_6^{2-}$, $OsBr_6^{2-}$, $IrBr_6^{2-}$ zeigen geringe chromatographische Unterschiede (Abb. 22a). Die Retentionswerte relativ zu $ReBr_6^{2-}$ (Abb. 22b) nehmen in der Reihe Re – Os – Ir um geringe Beträge ab. Eine Erklärung

für dieses Verhalten ist im Abschnitt 3.2.3. bei den analogen Hexafluorometallaten genannt. Das Verhalten bei Änderung der Konzentration des Elutionsmittels ist bei allen drei Anionen gleichartig; die Steigungen der Retentionskurven betragen ~-1,0 bei 1 M H_2SO_4, bei Konzentrationen über ~1 M H_2SO_4 werden die Kurven zunehmend flacher.

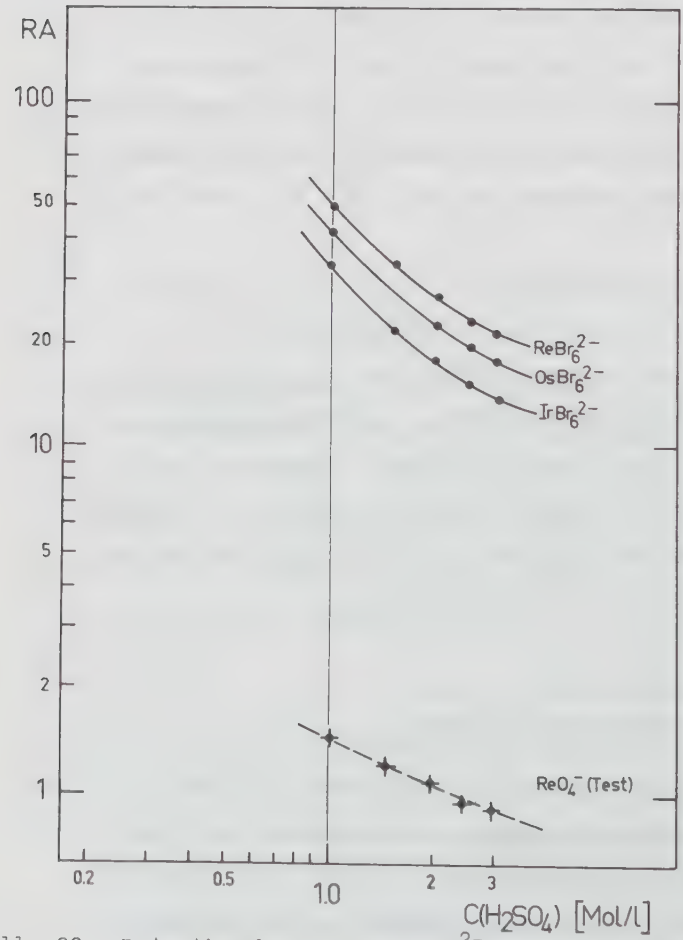


Abb. 22a Retentionskurven von MBr_6^{2-}; M = Re, Os, Ir

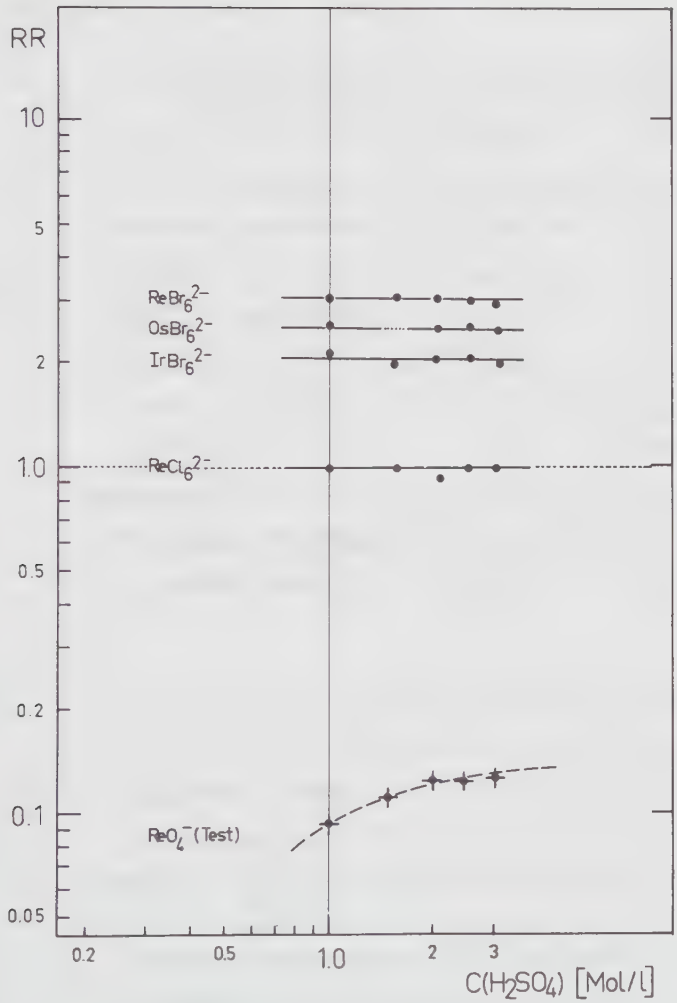


Abb. 22b Retentionskurven von MBr_6^{2-}; M = Re, Os, Ir (relativ zu $ReCl_6^{2-}$)

Übereinstimmend bei allen drei Hexabromometallaten treten analoge Formen (B) in "gealterten" Lösungen auf. Die Retention relativ zu MBr_6^{2-} stimmt in allen drei Beispielen überein.

Ein Vergleich der Retentionskurven des Paares MCl_6^{2-}/(B) (Abb. 17) mit denen des Paares MBr_6^{2-}/(B) in Abb. 21 legt die Vermutung nahe, daß (B) analoge Derivate von MCl_6^{2-} und MBr_6^{2-} sind. Die Steigungen der Retentionskurven von (B) relativ zu MCl_6^{2-} und MBr_6^{2-} sind praktisch identisch und haben bei 1 M den Wert von + 0,5. In Analogie zu den Paaren ReF_6^{2-}/ReO_4^- und $Cr_2O_7^{2-}/MnO_4^-$ ist für (B) die Ionenladung (-1) anzunehmen. Das Intensitätsverhältnis (B) zu MCl_6^{2-} bzw. (B) zu MBr_6^{2-} in den Chromatogrammen nimmt mit Alterung der Lösungen zu. Dies stützt die Annahme, daß es sich bei (B) um die ersten hydrolytischen Abbaustufen von Hexahalogenometallaten MX_6^{2-} in saurer Lösung handelt.

Für alle untersuchten Hexachlorometallate MCl_6^{2-} (M = Re, Os, Ir, Pt) und Hexabromometallate MBr_6^{2-} (M = Re, Os, Ir) kann damit als gesichert gelten, daß in mineralsauren Lösungen der Komplexe als Hydrolyseprodukt Pentahalogenoaquometallate der allgemeinen Formel $\left[ML_5(H_2O)\right]^-$ entstehen.

Die im folgenden Abschnitt 3.2.6. beschriebenen Untersuchungen an gemischten Chloroaquorhodaten(III) stützen die oben genannten Formulierungen; bei Rh(III) gilt schon seit längerem die Existenz definierter Chloroaquorhodate als gesichert.

3.2.6. Hexachlororhodat $[RhCl_6]^{3-}$ und Hexa(chloroaquo-)rhodate $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$, $[RhCl_4(H_2O)_2]^{-}$,

Herstellungsmethoden und Absorptionsspektren der genannten Verbindungen sind aus der Literatur bekannt ((BLA-65), (ROB-65), (ROB-67)). Diese Angaben wurden dazu verwendet, eine geeignete Hydrolysevorschrift für eine Lösung auszuarbeiten, welche alle drei Formen in vergleichbarer Menge enthält (Einzelheiten sind im Anhang genannt).

Die Ergebnisse sind in Abb. 23 durch ein Beispiel eines Elutionschromatogramms und in den Abb. 24a, 24b, 24c, 24d durch Retentionskurven dargestellt.

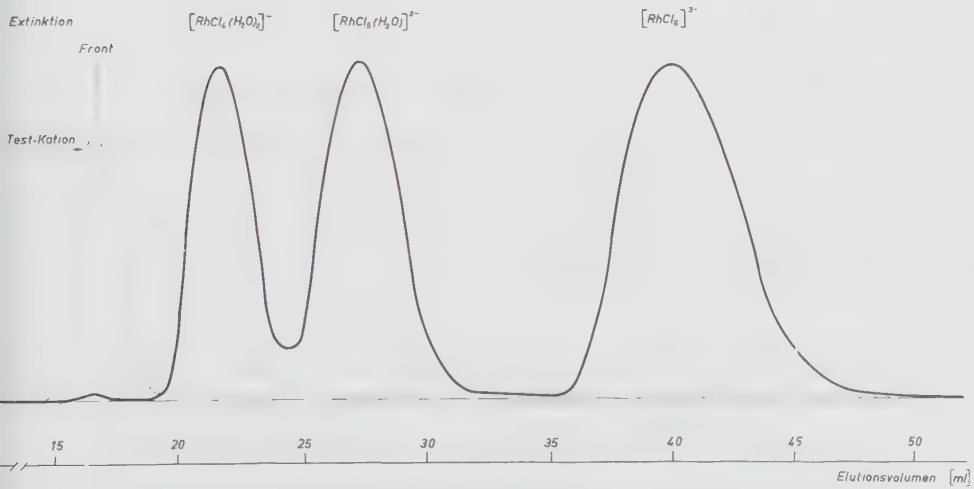


Abb. 23 Elutionschromatiogramm einer Trennung von $[RhCl_{6-n}(H_2O)_n]^{n-3}$ (n = 0,1,2)

In den Chromatogrammen waren neben den drei Hauptpeaks schwache knapp hinter der Front laufende Peaks zu erkennen. Diese dürften auf Neutralkomplexe $\left[RhCl_3(H_2O)_3\right]$ und/oder kationische Komplexe zurückzuführen sein; diese wurden nicht weiter untersucht. Die cis-trans-Isomerie an $\left[RhCl_4(H_2O)_2\right]^-$ kann hier außer Betracht bleiben, da eine chromatographische Auftrennung am zuerst eluierten schnell wandernden Peak unter den genannten Bedingungen kaum zu erwarten war. Die drei Hauptpeaks überlappen mehr oder weniger, für präparative oder analytische Problemstellungen kann abgeschätzt werden, wie Säulenhöhe und/oder Inneres Volumen abgeändert werden müssen, um Trennungen der gewünschten Reinheit zu erhalten.

In den Abb. 24a bis -d sind zu den einzelnen Retentionswerten die 2σ-Fehlerbreiten eingetragen, die sich bei der Berechnung der Retentionswerte aus den Elutionsvolumina durch die Gesetze der Fehlerfortpflanzung aus den Unsicherheiten in der Bestimmung der Elutionsvolumina in den Chromatogrammen ergeben. Die Ausgleichsgeraden wurden jeweils rechnerisch bestimmt.

In der Abb. 24a sind links neben jeder der drei Ausgleichsgeraden zum Vergleich der mittlere 2σ-Fehler der Fehlerabschätzung der Einzelwerte und der mittlere 2σ-Fehler der Einzelwerte aus der linearen Ausgleichsrechnung ein-

getragen. Der Vergleich zeigt, daß die Fehlerabschätzung der Retention aus den Unsicherheiten der Elutionsvolumina realistisch war. Näheres hierzu ist im Anhang durch Tabellen erläutert.

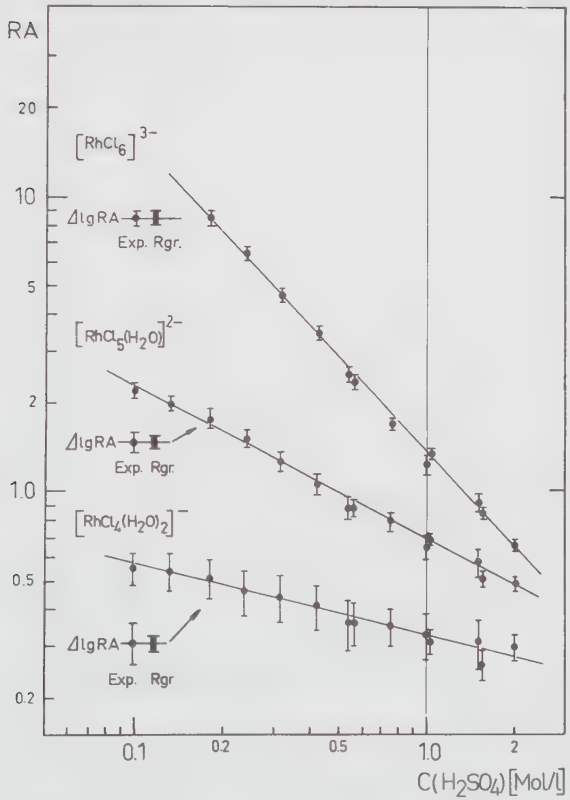


Abb. 24a Retentionskurven von $\left[RhCl_{6-n}(H_2O)_n\right]^{n-3}$ (n = 0,1,2)

2σ -Fehlerabschätzung von Δ lgRA:

Exp.: Experimentelle Werte

Rgr.: Lineare Regressionsrechnung

Die Steigungen der Retentionskurven in Abb. 24a sind für die drei Spezies verschieden:

$[RhCl_4(H_2O)_2]^-$: - 0,24 ± 0,03
$[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$: - 0,53 ± 0,03
$[RhCl_6]^{3-}$: - 1,06 ± 0,04

Die absoluten Beträge sind annähernd proportional der Ladung der Ionen; der Proportionalitätsfaktor beträgt 0,30 ± 0,06.

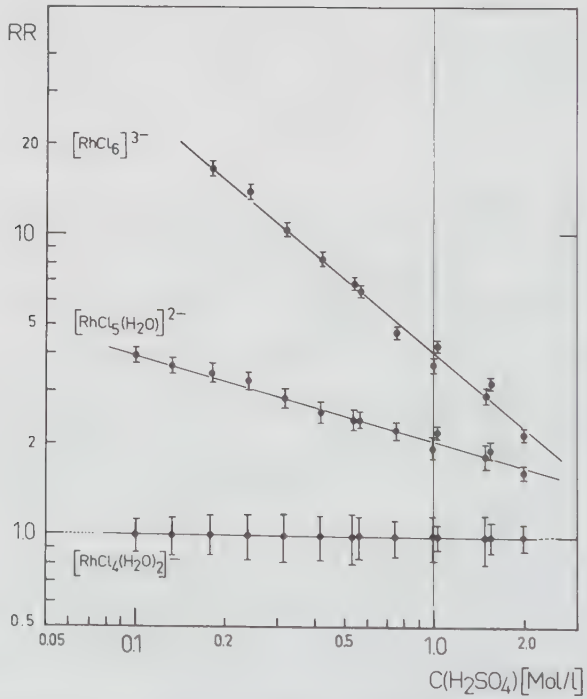


Abb. 24b Retentionskurven von $[RhCl_{6-n}(H_2O)_n]^{n-3}$ (n = 0,1,2); relativ zu $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$

In den Abb. 24b, 24c, 24d wird jeweils einer der drei Komplexe als Referenzverbindung für die anderen beiden Verbindungen verwendet (vgl. dazu auch Tab. 11b im Anhang).

Die Abb. 24 c, in der die Retention relativ zur "mittleren" Form $\left[RhCl_5(H_2O)\right]^{2-}$ dargestellt wird, ist ein anschauliches Beispiel dafür, daß die Darstellung der relativen Retention übersichtlicher ist als die der absoluten Retention (vgl. dazu Abb. 24a).

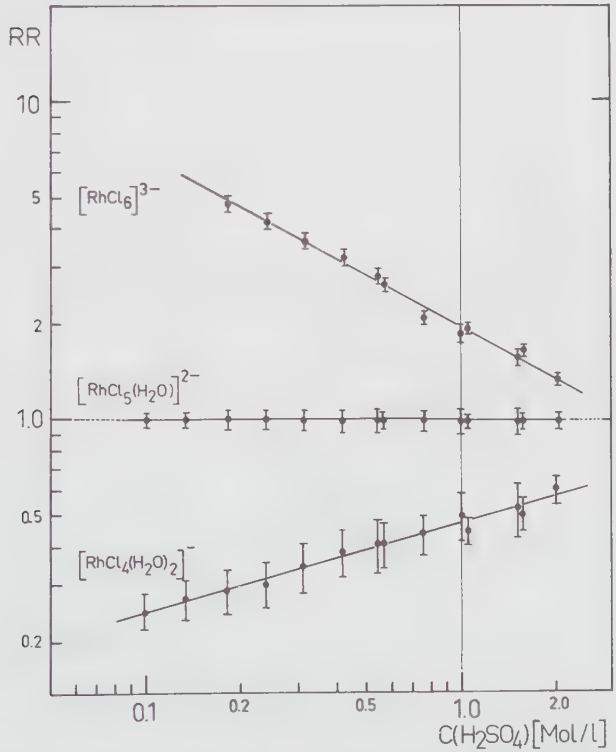


Abb. 24c Retentionskurven von $\left[RhCl_{6-n}(H_2O)_n\right]^{n-3}$ (n = 0,1,2); relativ zu $\left[RhCl_5(H_2O)\right]^{2-}$

Die Abb. 24d, in der die relative Retention von $\left[RhCl_5(H_2O)\right]^{2-}$ gegen $\left[RhCl_6\right]^{3-}$ dargestellt ist, kann mit den Abb. 17 und 21 verglichen werden, in denen das chromatographische Verhalten der Paare $\left[MCl_6\right]^{2-}$ / $\left[MCl_5(H_2O)\right]^{-}$ und $\left[MBr_6\right]^{2-}$ / $\left[MBr_5(H_2O)\right]^{-}$ gezeigt wird.

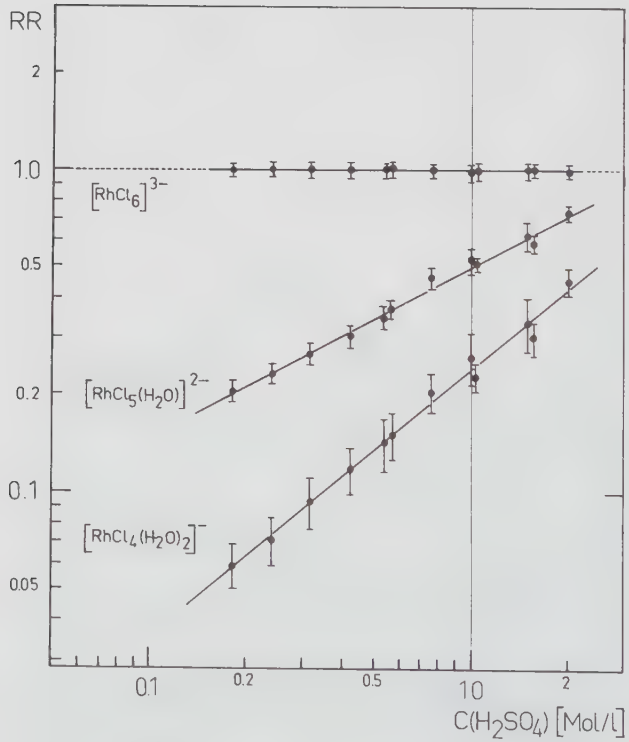


Abb. 24d Retentionskurven von $\left[RhCl_{6-n}(H_2O)_n\right]^{n-3}$ (. = 0, 1, 2): relativ zu $\left[RhCl_6\right]^{3-}$

Ausschnitte aus diesen drei Abb. werden in der Abb. 25 gemeinsam dargestellt. Hier ist deutlich die nahe Verwandtschaft dieser Pentaaquohalogenometallate zu erkennen: die Steigungen der Retentionskurven sind sehr ähnlich, die Retentionswerte selbst sind ungefähr proportional den absoluten Retentionswerten der jeweiligen Ausgangsverbindungen.

Die Abb. 25 wurde im Konzentrationsbereich unterhalb 1 M H_2SO_4 durch Retentionswerte aus den Abb. 43 und 45 ergänzt.

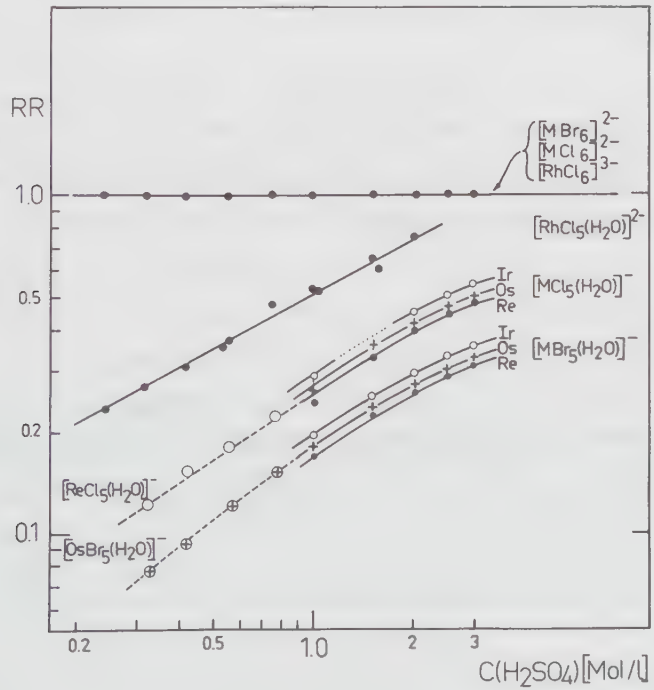


Abb. 25 Retentionskurven von $\left[MX_5(H_2O)\right]^z$ (relativ zu $\left[MX_6\right]^{z-1}$)

3.2.7. Anionen schwacher Säuren: F^-, $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$

Alle in den Abschnitten 3.2.1. bis 3.2.6. untersuchten Verbindungen sind Anionen, die sich von starken bzw. sehr starken Brønsted-Säuren ableiten. Eine Abschätzung der Säurestärke von Hexachloroosmat(IV) ist im Anhang genannt. Es sollen nun auch noch drei Anionen untersucht werden, die sich von schwachen Säuren ableiten. Die qualitative Abschätzung der Dissoziationsgerade (ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten) ist in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2 Säurekonstanten (nach WEAST (WEA-75)) und berechnete Dissoziationsgrade in Schwefelsäurelösungen (vgl. dazu auch Abschn. 4.3. dieser Arbeit).

Säure-Base-Paar	Säure-konstante	Dissoziationsgrad	
		in 0,1 M H_2SO_4	in 1 M H_2SO_4
$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	2,12	≈ 6 %	≈ 0,6 %
$H_3AsO_4/H_2AsO_4^-$	2,25	≈ 4 %	≈ 0,4 %
HF/F^-	3,45	≈ 0,3 %	≈ 0,03 %

Die Werte der Dissoziationsgrade zeigen, daß die genannten Anionen in schwefelsauren Lösungen vorwiegend in protonierter Form, d.h. ungeladen vorliegen. Damit ist zu erwarten, daß diese Anionen in der Ionenaustauschchromatographie keine bzw. nur geringe Adsorption zeigen werden. Durch die chromatographischen Untersuchungen im Bereich von 0,1 M bis 1 M H_2SO_4 wurde diese Annahme bestätigt; alle Retentionswerte liegen bei 0,15 ± 0,10 und zeigen keine Abhängigkeit von der Konzentration der Elutionslösung, was für ungeladene Teilchen ebenfalls zu erwarten war. Über Einzelheiten der chromatographischen Untersuchung wird im Anhang berichtet.

Die Untersuchung des chromatographischen Verhaltens von $H_2PO_4^-$ und $H_2AsO_4^-$ war auch deshalb von Interesse, weil sich diese Anionen bei neutronenaktivierungsanalytischen Untersuchungen an Cl- und Br-haltigen Verbindungen bilden können. Neben der Hauptreaktion (n,γ) laufen auch durch schnelle Neutronen induzierte (n,p)- und (n,α)-Kernreaktionen ab. Diese führen zur Bildung radioaktiver $^*S$- und $^*P$-Nuklide bzw. $^*Se$- und $^*As$-Nuklide, die bei der naßchemischen Aufarbeitung der aktivierten Proben im allgemeinen in $^*SO_4^{2-}$ und $H_2{}^*PO_4^-$ bzw. $^*SeO_3^{2-}$ und $H_2{}^*AsO_4^-$ übergehen.

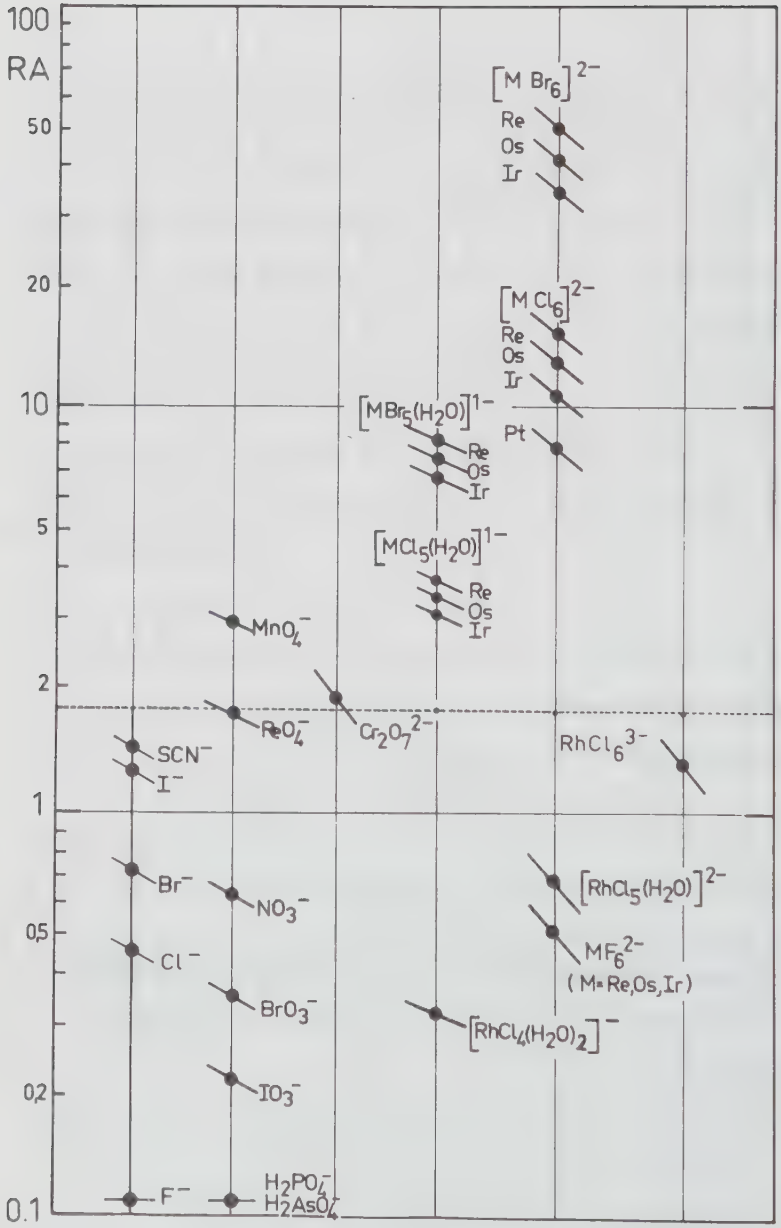


Abb. 26 Graphische Übersicht von Retentionswerten

3.3. Ergebnisse und Diskussion

3.3.1. Vergleich der Einzeluntersuchungen

In der Abb. 26 sind die Retentionswerte aller untersuchten Anionen bei der willkürlich gewählten Konzentration der Elutionslösung von 1 M H_2SO_4 dargestellt. Es fällt auf, daß die Retentionswerte der formal sehr ähnlich aufgebauten Hexahalogenometallatkomplexe sehr große Unterschiede zeigen.

In Abschnitt 6 wird versucht, diese Unterschiede zu interpretieren und Beziehungen zwischen Struktur und Retention aufzuzeigen.

3.3.2. Trennleistung der DEAE-Cellulose

Die Leistungsfähigkeit eines Austauschermaterials ist einerseits durch die Selektivität gegenüber verschiedenen Verbindungen charakterisiert, wie dies im vorigen Abschnitt durch die Retentionswerte beschrieben wurde. Retentionswerte sind ein Maß für die Wechselwirkung zwischen dem interessierenden Ion, der mobilen Phase und der stationären Phase. Das Elutionsvolumen VE (X) des interessierenden Ions ergibt sich nach Gl. (04) aus den Retentionswerten RA (X) und dem Inneren Volumen:

$$VE(X) = \left[RA(X) + 1\right] * VI \qquad \text{Gl. (06)}$$

Die Elutionsbande der Verbindung X ist aber nicht nur durch das Elutionsvolumen VE (X) charakterisiert, sondern gleichermaßen auch durch die Breite WE (X) der Bande. Die Faktoren, die das Aussehen der Elutionsbande (näherungsweise als Gauß-Kurve beschreibbar) bestimmen, werden am besten durch die Bödentheorie erfaßt. Zwischen der Breite WE (X) (volle Breite beim Punkt (1/e) = 0,368 der Bandenhöhe) und dem Elutionsvolumen VE (X) der Bande und der Anzahl n der theoretischen Böden der Trennsäule besteht die Beziehung:+)

$$\left[WE\ (X)\ /\ VE\ (X)\right] = \sqrt{8}\ /\ \sqrt{n} \qquad \text{Gl. (07)}$$

Die Bodenhöhe H, gewöhnlich als HETP bezeichnet, ergibt sich aus der Länge L der Säule:

$$H = L/n \qquad \text{Gl. (08)}$$

Die Bodenhöhe H ist eine Funktion der Säulenvariablen wie z.B. Fließgeschwindigkeit und Temperatur, aber im wesentlichen eine Stoffkonstante der gequollenen Matrix.

Im Anhang wird gezeigt, wie die Bodenhöhe aus experimentellen Daten berechnet wird. Der Wert H = 0,30 ± 0,02 mm entspricht Angaben über Kunstharzaustauscher; RIEMAN und WALTON++) (RIE-70) geben in einem Beispiel den Wert H = 0,30 mm für eine 60 mm hohe Säule mit DOWEX 1-X8 an. Die Anzahl der theoretischen Böden bestimmt das Maß der Überlappung aufzutrennender Banden und damit auch die zu erreichende Reinheit der Einzelbanden.

+) (vgl. z.B. DEAN p. 73 (DEAN-69) oder RIEMAN-WALTON, p. 122 ff (RIE-70)).

++) RIEMAN-WALTON (1970), p. 110

Beispiele zu den oben genannten Beziehungen zwischen Retentionswerten, Bodenhöhe, Elutionsvolumina und Bandenbreite, Überlappung und Reinheit von Banden sind an anderen Stellen ausführlich abgehandelt; vgl. dazu DEAN (DEA-69) sowie RIEMAN und WALTON (RIE-70). An dieser Stelle sind in Tabelle 3. charakteristische Daten für Trennsäulen mit DEAE-Cellulose für verschiedene Füllhöhen angegeben.

Tab. 3. Kennzahlen für Trennsäulen mit DEAE-Cellulose

Länge L der Trennsäule (mm)	Bödenzahl n (aus H = 0,3 mm) $n = L/$	Verhältnis (WE/VE) Bandenbreite zu Elutionsvolumen (WE/VE) $= \sqrt{8\ H\ /L}$
10	33	0,49
20	67	0,35
30	100	0,28
40	133	0,24
50	167	0,22
60	200	0,20
80	267	0,17
100	330	0,15
150	500	0,13
200	670	0,11
250	830	0,10
300	1000	0,09

3.3.3. Analytische Anwendungen

Auf einige analytische Anwendungsmöglichkeiten chromatographischer Trennungen an DEAE-Cellulose mit Schwefelsäure als Elutionsmittel wurde in den Abschnitten 3.2. schon hingewiesen. In Abschnitt 3.2.1. ist die Trennung von Cl^--Br^--I^- beschrieben; in diese Trennung kann auch F^- einbezogen werden, da F^- praktisch unabhängig von der Konzentration des Elutionsmittels knapp hinter der Front eluiert wird. Die in den Abschnitten 3.2.3. bis 3.2.5. beschriebenen Untersuchungen an Hexahalogenometallaten zeigen einfache Möglichkeiten auf, freies Halogenid abzutrennen; Pentahalogenoaquometallate können ebenfalls leicht erkannt werden; Perrhenat als Verunreinigung in Hexahalogenorhenaten ist ebenfalls leicht zu erkennen.

Die Abb. 26 (Graphische Übersicht der Retentionswerte) gibt zugleich einen Überblick über analytische Anwendungsmöglichkeiten; diese werden teilweise durch Variation der Elutionsmittelkonzentration erweitert, da die Retentionskurven teilweise unterschiedlich steil sind.

3.3.4. Präparative Anwendungen

Das im vorigen Abschnitt über analytische Anwendungen Genannte kann zumindest im Prinzip auch auf präparative Anwendungen übertragen werden: die Kenntnis der Retentionswerte und deren Variation mit der Konzentration des Elutionsmittels erlaubt im Prinzip, jede Trennung auch auf präparativen Maßstab zu übertragen. Die Säulenparameter können in relativ weitem Maß der Probenmenge angepaßt werden, als Richtwert kann für 150 mm lange Säulen mit einem Durchmesser von 20 mm eine Probenmenge von ca. 100 mg angegeben werden. Von präparativem Interesse sind hier besonders zu nennen: Isolierung von Pentahalogenoaquometallaten, Isolierung reiner Hexafluorometallate, sofern von deren Herstellung Verunreinigungen zu erwarten sind. Erheblich interessantere Anwendungen ergeben sich jedoch aus den Beispielen in Abschnitt 5., wobei hier besonders die präparative Trennung von Gemischtligandkomplexen zu nennen sind.

3.3.5. Bestimmung von Ionenladungen aus der Steigung von Retentionskurven

Retentionskurven kennzeichnen die Abhängigkeit der Retentionswerte von der Konzentration des Elutionsmittels (vgl. dazu Abschnitt 2.4.); in doppelt-logarithmischer Darstellung lg RA(N) vs. lg c(E) haben die Retentionskurven aller in Abschnitt 3. untersuchten Systeme folgende gemeinsame Charakteristika:

a) Für Anionen N^{n-} gleicher Ladung n ist die Steigung der Retentionskurven annähernd konstant; diese Beziehung ist weitgehend unabhängig davon, ob die betreffenden Anionen schwach oder stärker adsorbiert werden (z.B. ReF_6^{2-}, $ReCl_6^{2-}$). Dies gilt für die Darstellungen der absoluten Retention wie auch der relativen Retention.

b) Für Anionen N^{n-} mit unterschiedlichen Ladungen n sind die Steigungen der Retentionskurven annähernd proportional dem Wert (-n); in Darstellungen mit relativer Retention sind die Steigungen annähernd proportional den Werten - (n-r) ; (n - r) ist die Ladungsdifferenz zwischen eluiertem Anion N und Referenzion R. Als Beispiel hierfür ist die Reihe $\left[RhCl_4(H_2O)_2\right]^-$, $\left[RhCl_5(H_2O)\right]^{2-}$, $RhCl_6^{3-}$ zu nennen.

c) Der Proportionalitätsfaktor hat annähernd den Wert 0,45 ± 0,15.

Diese drei Charakteristika werden durch die folgenden Gleichungen zusammengefaßt:

Steigung SRA der Retentionskurven:
(Absolute Retention)

$$SRA(N) = \frac{\Delta \lg RA(n)}{\Delta \lg C(E)} \approx -0{,}45 * n \qquad \text{Gl. (09)}$$

Steigung SRR der Retentionskurven: Gl. (10)
(Relative Retention)

$$SRR(N,R) = \frac{\Delta \lg RR(N,R)}{\Delta \lg C(E)} \approx -0{,}45 * (n-r)$$

In Abschnitt 4. wird versucht, diese empirischen Beziehungen theoretisch abzusichern und dadurch evtl. auch Hinweise auf Ursachen der relativ geringen Abweichungen von den linearen Zusammenhängen zu erhalten.

4. BERECHNUNGEN ZUR STEIGUNG VON RETENTIONSKURVEN

4.1. Chromatographie an Cellulose-Ionenaustauschern

Der empirisch gefundene, annähernd lineare Zusammenhang zwischen der Steigung der Retentionskurven (ausgedrückt durch (Δ lg R(N)/Δ lg C (E)) und den Ladungen der untersuchten Ionen legte es nahe zu prüfen, ob diese Beziehungen auch theoretisch abgesichert werden können. Wenn die Ergebnisse der Berechnungen die empirischen Beziehungen stützen würden, so stünde damit eine verläßliche Methode zur Ladungsbestimmung zur Verfügung. Diese Methode würde auch die gleichzeitige Ladungsbestimmung mehrerer Komponenten eines Gemisches durch Elutionschromatographie an Cellulose- und Kunstharz-Ionenaustauschern im Prinzip ermöglichen.

Aus allgemeinen Beschreibungen der Anwendungsbereiche modifizierter Cellulosen, vorwiegend DEAE- und CM-Cellulose (z.B. in der Monographie von RYBÁK et al. (RYB-69) und in der Bibliographie der Firma SERVA (SER-72)) ist deutlich zu sehen, daß die Hauptanwendung fast ausschließlich im Bereich biochemischer Problemstellungen bei der Trennung hochmolekularer Verbindungen mit Zwitterioneneigenschaften (z.B. Polypeptiden) liegt. Anwendungen im Bereich niedermolekularer Verbindungen spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Im Anhang sind tabellarisch Veröffentlichungen zusammengestellt, welche chromatographische Trennungen von Anionen an Cellulose und Cellulose-Derivaten in wässrigem Milieu (ohne Zusatz organischer Solventien) beschreiben. Sofern in diesen Arbeiten Hexahalogenometallate erwähnt werden, wird übereinstimmend deren überaus starke Adsorption genannt. Nur wenige dieser Arbeiten beschreiben säulenchromatographische Untersuchungen (KUR-68a, KUR-74b, KAW-75, LA.-77).

In keiner dieser Publikationen über Cellulose-Ionenaustauscher sind theoretische Ansätze zur Beschreibung der Elutionschromatographie enthalten. Deshalb mußte hierfür auf die Theorie des Ionenaustauschs an Kunstharzen zurückgegriffen werden, auch wenn bekannt ist, daß gewisse Anionen wie z.B. Hexahalogenometallate an Kunstharzanionenaustauschern praktisch irreversibel adsorbiert werden (Literaturübersicht bei MÜLLER (MÜL-69)). Dies ist jedoch kein Hinderungsgrund, den theoretischen Ansatz zur Beschreibung des Retentionsverhaltens an Kunstharzaustauschern auf Cellulose-Ionenaustauscher zu übertragen. Es soll die Veränderung der (wenn evtl. auch starken) Retention mit Änderung der Konzentration des Elitionsmittels berechnet werden. Die Retentionswerte selbst (als Maß für die Wechselwirkung zwischen Ion, Absorbens und Elutionslösung) sind als Stoffgrößen einer quantitativen Beschreibung nicht zugänglich, da über einige der Faktoren (wie z.B. die Struktur wässriger Lösungen, Hydratisierung und

Polarisierbarkeit von Ionen, Aktivitätskoeffizienten in der stationären Phase) im wesentlichen nur empirische und qualitative Daten bekannt sind.

Aus allgemeinen Beschreibungen der Elutionschromatographie werden im Abschnitt 4.2.1. Beziehungen zwischen experimentell bestimmbaren Retentionswerten der Elutionschromatographie und Verteilungsquotienten dargestellt. Die meisten Ansätze zur Beschreibung des Ionenaustauschs (Batch- oder Säulen-Verfahren) gehen von Verteilungsquotienten aus und führen zu Beziehungen zwischen Verteilungsquotient und Konzentration der Batch-Lösung oder des Elutionsmittels (siehe Abschnitt 4.2.2.). In den darauffolgenden Abschnitten von 4.3. werden die Ergebnisse gezeigt, wenn Retentionswerte über den Verteilungsquotienten mit der Konzentration des Elutionsmittels verknüpft werden.

4.2. Elutionschromatographie

4.2.1. Verteilungsquotient

Unabhängig von der Art der einer chromatographischen Trennung zugrundeliegenden Mechanismen (z.B. Ionenaustausch, Adsorption, Verteilung) und der beteiligten mobilen und stationären Phasen (z.B. gas/flüssig, flüssig/flüssig) beschreiben Verteilungsquotienten das Maß der Verteilung der Verbindung X zwischen stationärer und mobiler Phase. Die im folgenden Text benutzten Formelzeichen sind im Anhang erklärt.

Der (Volumen-) Verteilungsquotient ist wie folgt definiert:

$$D_v(X) = \frac{C(X)\ stat}{C(X)\ mob} = \frac{n(x)\ stat/Vstat}{n(x)\ mob/Vmob} \quad [\text{dimensionslos}] \qquad \text{Gl. (11)}$$

Für Substanzen mit vernachlässigbaren Wechselwirkungen mit der stationären Phase geht $C_x$stat und damit auch D_x gegen 0;
für Substanzen mit geringer Wechselwirkung mit der stationären Phase hat D_x Werte im Bereich von 0,1 bis 1;
für Substanzen mit starken Wechselwirkungen mit der stationären Phase hat D_x Werte von 1 bis 100, manchmal sogar bis 10^4.

Der Begriff Verteilungsquotient wird auch verwendet für den Massenverteilungsquotienten $D_m(x)$, der wie folgt definiert ist:

$$D_m(x) = \frac{n(x)\ stat/m\ stat}{n(x)\ mob/V\ mob} \quad \left[g^{-1} \cdot cm^3\right] \qquad \text{Gl. (12)}$$

Diese Definition wird vor allem bei Untersuchungen im Batch-Verfahren angewendet; zwischen $D_{(m)}$ und $D_{(v)}$ besteht folgende Beziehung:

$$D_v = D_m * \varrho(stat) \qquad \text{Gl. (13)}$$

$$\varrho(stat) = (m_{stat}/Vstat) \quad \left[g/cm^3\right] \qquad \text{Gl. (14)}$$

Dichte der stationären Phase

Die Verteilungsquotienten D_v und auch D_m werden hin und wieder auch noch mit dem Begriff Verteilungskonstante belegt; dieser Begriff sollte jedoch nur verwendet werden für

Gleichgewichtsreaktionen, für die eine (thermodynamische) Massenwirkungskonstante definiert werden kann.

Nach HELFFERICH (HEL-59) ist die wünschenswerte Einheitlichkeit im Gebrauch der Definitionen für Gleichgewichtskoeffizienten noch keineswegs erreicht. In der Literatur finden sich vielfach hierfür und sogar für den Trennfaktor der Ausdruck Gleichgewichtskonstante, der der thermodynamischen Konstanten vorbehalten werden soll. Andere Grössen werden ebenfalls mit diesen oder ähnlichen Namen (z.B. Selektivitätskoeffizient, Gleichgewichtsquotient) bezeichnet. Zahlenmässige Daten sind daher nur brauchbar, wenn die Definitionen mit angegeben sind; beim Vergleich von Werten ist zu prüfen, ob die Definition der Größen übereinstimmt.

Im Anhang sind in einer Tabelle Definitionen und Begriffe aufgeführt, um einen Vergleich vor allem etwas älterer Literaturangaben zu erleichtern; neben Monographien sind auch die entsprechenden IUPAC-Empfehlungen zur Ionenaustausch-Nomenklatur aufgeführt.

4.2.2. Verteilung und Retention

Für elutionschromatographische Trennungen gilt unabhängig von der Art der zugrundeliegenden Mechanismen folgende Beziehung zwischen Verteilungskoeffizient und Elutionsvolumen:

$$VE(x) = VI(1+D(x)/\varepsilon) = VI + VI * D(x)/\varepsilon = VI + VS * D(x) \qquad \text{Gl. (15)}$$

Unter VE(x) ist hier das um den Betrag des äußeren Totvolumens und des halben Probevolumens korrigierte Elutionsvolumen zu verstehen (vgl. dazu Abschn. 2.4.).

Die durch die Gll. (11), (12) und (15) beschriebenen Beziehungen sind auf die grundlegende Arbeit von MARTIN und SYNGE aus den Jahren 1941 zurückzuführen (MAR-41), die Weiterentwicklung wurde besonders durch die Arbeit von TOMPKINS und MAYER (TOM -47) gefördert. Viele Autoren nehmen in ihren Arbeiten Bezug auf diese Grundlagen; hier sei nur auf eine kleine Auswahl von Monographien hingewiesen: SAMUELSON (SAM-63), DEAN (DEA-69), RIEMAN et al. (RIE-70), KARGER et al. (KAR-73) (vgl. dazu auch den Anhang).

Für das Retentionsvolumen und die Retention lassen sich aus Gl. (15) unter Verwendung der Gll. (02) bis (05) in Abbschnitt 2.4. folgende Beziehungen ableiten:

$$VR(x) = VE(x) - VI = VI * D(x)/\varepsilon \qquad \text{Gl. (16)}$$

$$RA(x) = VR(x)/VI = D(x)/\varepsilon \qquad \text{Gl. (17)}$$

$$RR(x) = RA(x)/RA(R) = VR(x)/VR(R) = D(x)/D(R) \qquad \text{Gl. (18)}$$

4.3. Chromatographie an Kunstharz-Ionenaustauschern

4.3.1. Literatur

Ionenaustauschergleichgewichte sind an verschiedenen Stellen in der Originalliteratur und in Monographien behandelt worden. Hier werden vor allem solche Abhandlungen berücksichtigt, welche das Elutionsverhalten von Spurenmengen der zu trennenden Ionen beschreiben.

KRAUS (KRA-59) verwendet für die beteiligten Ionensorten nach Debye-Hückel berechnete Aktivitätskoeffizienten. Die Bildung protonierter Formen des zu eluierenden Anions

$$(A^{-za} \rightleftharpoons HA^{-za+1} \rightleftharpoons H_2A^{-za+2} \rightleftharpoons \ldots)$$

sowohl in der mobilen als auch stationären Phase wird von WAKI et al. (WAK-77) in den Vordergrund gestellt; er leitet Gleichungen ab für die mittlere Ionenladung in der mobilen Phase bzw. der stationären Phase (die mittlere Ionenladung ist nur im Grenzfall identisch mit der formalen Ionenladung).

Der Protonierungsgrad des eluierenden Anions in saurer Lösung (wie z.B. Gleichgewichte $SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^-$) wird von beiden Autoren nicht berücksichtigt, ebensowenig werden Beziehungen genannt zwischen Verteilungskoeffizienten und Elutions- oder Retentions-Volumina aus elutionschromatographischen Untersuchungen (z.B. entsprechend den Gll. (15) und (16)).

4.3.2. Ergebnisse der Berechnungen

Im folgenden werden die Ergebnisse von Berechnungen gezeigt, welche sich bei der Berücksichtigung aller oben genannten Punkte in Analogie zu den Ansätzen von KRAUS et al. und WAKI et al. ergeben; die Einzelheiten sind im Anhang gezeigt. Formelzeichen sind im Anhang erläutert.

$$SRA(N) = \frac{d \lg RA(N)}{d \lg c_0(E)} = \qquad \text{Gl. (20)}$$

$$= \left[-\frac{n}{e}\right] + \dots \qquad (20\text{-a})$$

$$+ \left(\frac{d \lg x}{d \lg c_0(E)}\right) * \left[-\frac{n}{e}\right] + \dots \qquad (20\text{-b})$$

$$+ \left(1 + \frac{d \lg x}{d \lg c_0(E)}\right) * \left[-\frac{d \lg G(E,N)\,mob}{d \lg [\bar{E}^{e-}]\,mob}\right] + \dots \qquad (20\text{-c})$$

$$+ \left(1 + \frac{d \lg x}{d \lg c_0(E)}\right) * \left[\frac{d \lg F(N)\,stat}{d \lg [\bar{E}^{e-}]_{mob}} - \frac{d \lg F(N)\,mob}{d \lg [\bar{E}^{e-}]_{mob}}\right] + \dots \qquad (20\text{-d})$$

$$+ \left(1 + \frac{d \lg x}{d \lg c_0(E)}\right) * \left[\frac{n}{e} \frac{d \lg [\bar{E}^{e-}]\,stat}{d \lg [\bar{E}^{e-}]\,mob}\right] + \dots \qquad (20\text{-e})$$

$$+ \left(1 + \frac{d \lg x}{d \lg c_0(E)}\right) * \left[\frac{d \lg G(E,N)\,stat}{d \lg [\bar{E}^{e-}]\,mob}\right] + \dots \qquad (20\text{-f})$$

$$- \left(\frac{d \lg E}{d \lg c_0(E)}\right) \qquad (20\text{-g})$$

$$SRR(N,R) = \frac{d\,\lg\, RR(N,R)}{d\,\lg\, c_0(E)} = \qquad \text{Gl.(30)}$$

$$= \left[-\left(\frac{n-r}{e}\right)\right] + \dots \qquad (30\text{-a})$$

$$+ \left(\frac{d\,\lg\alpha}{d\,\lg c_0(E)}\right) * \left[-\left(\frac{n-r}{e}\right)\right] + \dots \qquad (30\text{-b})$$

$$+ \left(1 + \frac{d\,\lg\alpha}{d\,\lg c_0(E)}\right) * \left[-\frac{d\,\lg G(E,N)_{mob}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}} + \frac{d\,\lg G(E,R)_{mob}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right] + \dots \qquad (30\text{-c})$$

$$+ \left(1 + \frac{d\,\lg\alpha}{d\,\lg c_0(E)}\right) * \left[\left(\frac{d\,\lg F(N)_{mob}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}} - \frac{d\,\lg F(R)_{mob}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right) - \left(\frac{d\,\lg F(N)_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}} - \frac{d\,\lg F(R)_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right)\right] + \dots \qquad (30\text{-d})$$

$$+ \left(1 + \frac{d\,\lg\alpha}{d\,\lg c_0(E)}\right) * \left[\left(\frac{n-r}{e}\right) * \frac{d\,\lg [E^{e-}]_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right] + \dots \qquad (30\text{-e})$$

$$+ \left(1 + \frac{d\,\lg\alpha}{d\,\lg c_0(E)}\right) * \left[\left(\frac{d\,\lg G(E,N)_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right) - \left(\frac{d\,\lg G(E,R)_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right)\right] \qquad (30\text{-f})$$

4.3.3. Qualitative Diskussion und Idealverhalten

Gleichung (20) (Steigung SRA der absoluten Retention RA) stellt eine vereinfachte Form der Gleichung (30) (Steigung SRR der relativen Retention RR) dar; dies ist daran zu erkennen, daß beim Einsetzen von r=0 und Vernachlässigung aller Terme mit R (Ladung r der Referenzsubstanz R) Gl. (30) in Gl.(20) übergeht; jedoch erscheint in Gl. (20) der Summand (20-g).

In den Summanden (20-a) bzw. (30-a) erscheinen nur die Ladungen der beteiligten Ionensorten N und E bzw. N, R und E in der Form n/e bzw. (n-r)/e.

In allen folgenden Summanden (20-b) bis (20-f) bzw. (30-b) bis (30-f) erscheint ein Ausdruck, der die Veränderung des Protonierungsgrades des eluierenden Anions E (bzw. des Dissoziationsgrades α der Verbindung HE) mit der Änderung der Konzentration des Elutionsmittels durch den Differentialquotienten $\left[d(\lg\alpha)/d(\lg C(E)\right]$ beschreibt; dazu Näheres in Abschnitt 4.3.4.1. .

Die Summanden (20-b) bzw. (30-b) bestehen jeweils aus zwei Faktoren; der eine davon beschreibt die Veränderung des Dissoziationsgrades α , der andere entspricht dem Summanden aus (20-a) bzw. (30-a).

Die Summanden (20-c) bzw. (30-c) enthalten Ausdrücke, die die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Ionen E und N bzw. E, N und R in der mobilen Phase berücksichtigen; dazu Näheres in Abschnitt 4.3.4.2. .

In den Summanden (20-d) bzw. (30-d) wird der zusätzliche Einfluß einer partiellen Protonierung des Ions N bzw. der Ionen N und R in der mobilen und der stationären Phase durch die Funktion F beschrieben; dazu Näheres im Anhang.

Die Summanden (20-e) bzw. (30-e) berücksichtigen das Konzentrationsverhältnis des eluierenden Ions E zwischen stationärer und mobiler Phase; die Summanden (20-f) bzw. (30-f) berücksichtigen die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Ionensorten in der stationären Phase; über diese Größen und deren Änderung mit der Konzentration des Elutionsmittels ist wenig bekannt, so daß deren Einflüsse bei den weiteren Betrachtungen außer Betracht bleiben müssen (siehe auch Anhang).

Der Summand (20-g) berücksichtigt die Änderung des relativen Inneren Volumens ε mit der Änderung der Konzentration des Elutionsmittels; ein entsprechender Summand erscheint nicht in der Gl. (30). Da über den Wert dieses Differentialquotienten nichts bekannt ist (siehe Anhang), ist Gl. (30) gegenüber Gl. (20) bezüglich Vergleichen mit experimentellen Ergebnissen zu bevorzugen.

Die Gll. (20) und (30) sind relativ kompliziert und wenig anschaulich aufgebaut, da sie die Einflüsse verschiedener Parameter berücksichtigen. Um aus diesen Gleichungen einfachere, d.h. besser überschaubare zu erhalten, müssen folgende vereinfachende Annahmen über das Verhalten bei Änderung der Konzentration des Elutionsmittels gemacht werden:

a) Der Protonierungsgrad des eluierenden Anions ist konstant:

$$\left[\frac{d \lg \alpha}{d \lg Co}\right] = 0 \quad \text{und damit} \left[1 + \frac{d \lg \alpha}{d \lg Co}\right] = 1$$

b) Aktivitätskoeffizienten von E, N, R in der mobilen und in der stationären Phase sind konstant:

$$\left[\frac{d \lg g_i \ (mob)}{d \lg Co}\right] = 0 \quad \text{und} \quad \left[\frac{d \lg g_i \ (stat)}{d \lg Co}\right] = 0$$

c) Das Konzentrationsverhältnis (E^{e-} stat/ E^{e-} mob) des eluierenden Anions zwischen stationärer und mobiler Phase ist konstant:

$$\left[\frac{d \lg \ [E^{e-}] \ stat}{d \lg \ [E^{e-}] \ mob}\right] = 0$$

d) Das relative Totvolumen ist konstant:

$$\left[\frac{d \lg \varepsilon}{d \lg Co \ (E)}\right] = 0$$

Gl. (70) und (80) gehen unter Berücksichtigung der obigen Annahmen in folgende Gleichungen über:

$$SRA \ (N) = \frac{d \lg RA \ (N)}{d \lg Co \ (E)} = \left[- \frac{n}{e}\right] \qquad \text{Gl. (21)}$$

$$SRA \ (N,R) = \frac{d \lg RR \ (N, R)}{d \lg Co \ (E)} = \left[- \frac{(n-r)}{e}\right] \qquad \text{Gl. (31)}$$

Diese Funktionen werden durch die Abbildungen 27-a, 27-b, 27-c dargestellt; es wurde $e = 2$ gesetzt (Beispiel $E = SO_4^{2-}$).

Die Integration der Gll. (21) und (31) bzw. der entsprechenden waagrechten Geraden in den zugehörigen Abbildungen 27-a, 27-b, 27-c ergeben die folgenden Gleichungen (22) und (32), welche in den Abb. 28-a, 28-b, 28-c graphisch dargestellt sind.

$$\lg RA\,(N) = -\frac{n}{e} * \lg C_E + C^* \qquad \text{Gl. (22)}$$

$$\lg RR\,(N,R) = -\frac{n-r}{e} * \lg C_E + C^* \qquad \text{Gl. (32)}$$

Nach Abschnitt 2.4. werden solche Kurvenzüge als Retentionskurven bezeichnet.

C^* stellen beliebige Integrationskonstanten dar, d.h. die Retentionskurven können parallel zur Ordinate beliebig verschoben werden. Es wurde eine Darstellung gewählt, in der sich die Retentionskurven für verschiedene Werte von n nicht kreuzen. Die Retentionskurven von Ionen unterschiedlicher Ladung können sich jedoch auch kreuzen; Beispiele dazu sind zu finden

in der Abb. 7a: $MnO_4^- / Cr_2O_7^{2-}$ und
in der Abb. 8a: ReO_4^- / ReF_6^{2-}.

Bei Anionen homologer Reihen wird dies nicht beobachtet; Beispiele dazu sind zu finden

in der Abb. 16: $[MBr_5(H_2O)]^- / [MBr_6]^{2-}$ und
in der Abb. 24a: $[RhCl_4(H_2O)_2]^- / [RhCl_5(H_2O)]^{2-} / [RhCl_6]^{3-}$.

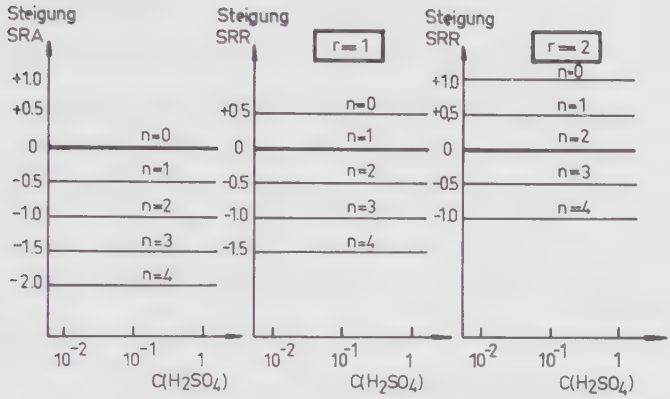


Abb. 27a, b, c Steigung von Retentionskurven (Idealverhalten)

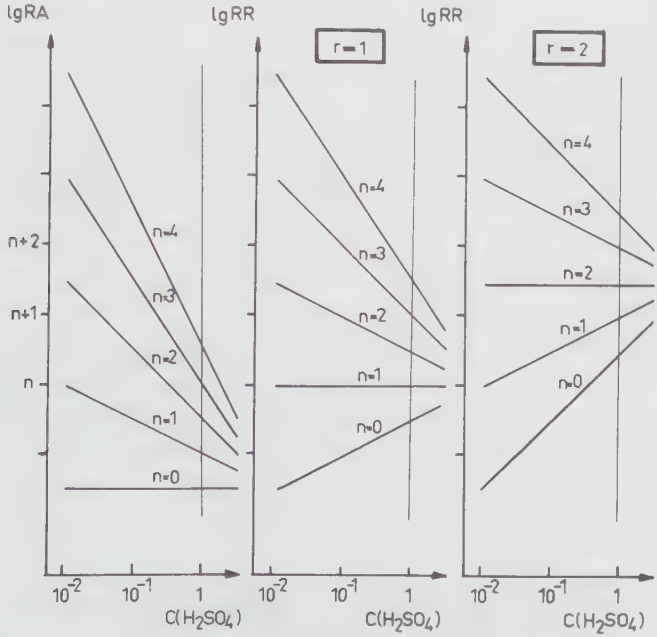


Abb. 28a, b, c, Retentionskurven (Idealverhalten)

In der Literatur werden an wenigen Stellen Gleichungen genannt, die den Gll. (22) bzw. (32) entsprechen; meistens sind jedoch nur die Beziehungen für den Verteilungskoeffizienten D (N) sowie für ein einfach geladenes Ion als eluierendes Ion E^- angegeben. In der Tab. 4 ist dies in Kurzform dargestellt.

Tab. 4: Literaturübersicht: Verteilungskoeffizient und Ladung

Autor(en) Zitat	Verwendete Gleichungen	Bemerkungen bzw. Anwendungsbeispiel
KRAUS et al. (KRA-51)	$D(N^{-n}) \sim [Cl^-]^{-n}$	qualitativ
KRAUS et al. (KRA-59)	$(d \lg D(N)/d \lg E) = -\frac{n}{e}$	Monographie
KRAUS et al. (NEL 60)	$(d \lg D(N)/d \lg E) \approx -\frac{n}{e}$	Ladungsbestimmung einzelner EDTA-Komplexe (Batch-C. und Elutions-C).
SAMUELSON (SAM-63) p.76	$D(N) \sim [E]^{-n/e}$	keine Beispiele
ROTHBART et al. (ROT-63)	$VR(N^{-n}) \sim [Cl^-]^{-n}$	Berechnung von Selektivitätskonstanten zur Gradientenelution linearer Oligophosphate an Amberlite IRA-400
RIEMANN et al. (RIE-70) p.99	$VR(N) \sim [E^-]^{-n}$	Beispiel $Br^-/C_2O_4^{2-}$
KAWABUCHI et al. (KAW-75)	Abbildung lg D(N) vs. lg $[Cl^-]$ mit Steigung ≈ -1; aber ohne Kommentar	Batch-C. von $AuCl_4^-$ an DEAE-Cellulose mit Eluens HCl
WAKI et al. (WAK-77)	$(d \lg D(N)/d \lg [E^-]) = -n$	Bestimmung der Säurekonstanten mittelstarker Säuren (Batch-C. an DOWEX 1-X4)

Die aufgezeigten Beziehungen zwischen dem Verteilungsquotienten D(N) bzw. dem Retentionsvolumen VR (N) und der Ladung n des eluierten Anions N^{n-} scheinen über einige Arbeitskreise hinaus wenig bekannt geworden zu sein oder wieder in Vergessenheit geraten zu sein. Die in der Tabelle genannten drei Arbeiten von KRAUS et al. werden nur von WAKI et al. zitiert; in der Monographie von RIEMANN et al. wird nur auf ROTHBARTH Bezug genommen; bei SAMUELSON sind keine Referenzen angegeben.

4.3.4. Abweichungen vom idealen Elutionsverhalten

4.3.4.1. Einfluß durch partielle Protonierung des eluierenden Anions

Bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wurde mit Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration eluiert. In den Gll. (20) und (30) kann deshalb (E^{e-}) durch (SO_4^{2-}) ersetzt werden; die partielle Protonierung der Sulfationen entsprechend dem Gleichgewicht: $SO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_4^-$ kann durch den Dissoziationsgrad α der zweiten Säurestufe mit

$$K_S(HSO_4^-) = [H^+][SO_4^{2-}]/[HSO_4^-] = [(1+\alpha)(x)/(1-x)] * C(H_2SO_4)$$

beschrieben werden.

Die Literaturübersicht über die experimentellen Methoden zur Bestimmung von $K_S(HSO_4^-)$ und $\alpha(HSO_4^-)$ sowie Zahlenwerte und Berechnungen sind im Anhang zu finden; hier werden nur die Ergebnisse durch die Abb. 29 und 30 verdeutlicht.

Die Verhältnisse im Konzentrationsbereich oberhalb $\approx 0,1$ M H_2SO_4 sind als unerwartet zu bezeichnen: bei Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten verändert sich der Dissoziationsgrad $\alpha(HSO_4^-)$ in diesem Bereich nur schwach. Im engeren Konzentrationsbereich von $\approx 0,5$ M bis ≈ 2 M ist α leicht ansteigend; der Differentialquotient ($d \lg \alpha / d \lg Co(M)$) hat deshalb im Bereich von $\approx 0,5$ bis ≈ 2 M positive Werte, das Maximum liegt

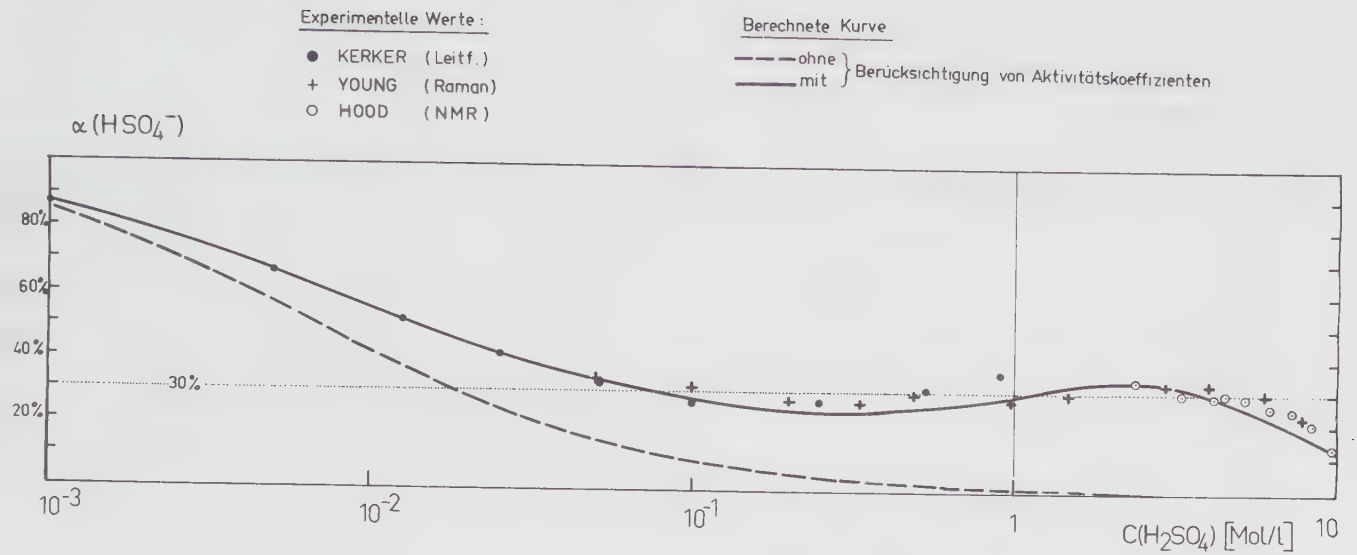


Abb. 29 Dissoziationsgrad α von HSO_4^-

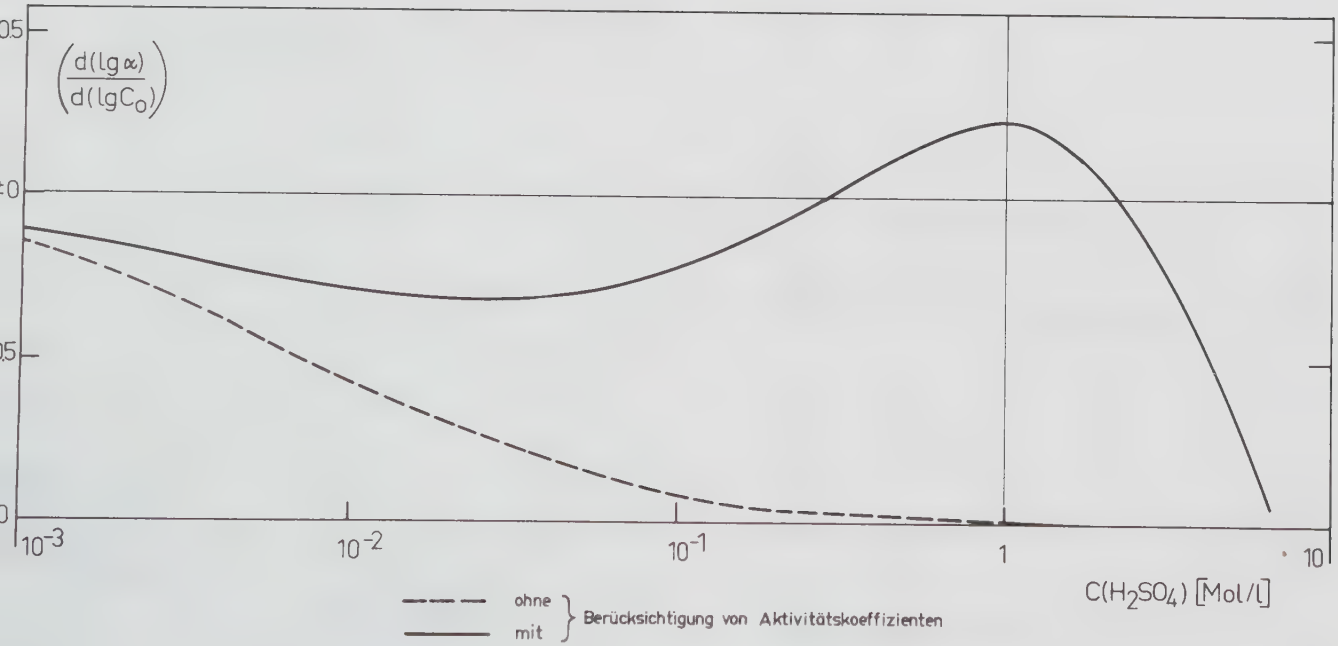


Abb. 30 Änderung des Dissoziationsgrades: (dlgα/dlgCo)

bei ≈ 1 M H_2SO_4. Der Differentialquotient hat bei ≈ 0,03 M ein Minimum mit einem Wert von - 0,30.

Die Auswirkungen auf die Korrekturterme der Gll. (20) und (3o) werden im Abschnitt 4.3.4.3. gezeigt.

4.3.4.2. Einflüsse durch Aktivitätskoeffizienten in der mobilen Phase

Über Einzelheiten zur Abschätzung dieser Einflüsse wird auf den Anhang verwiesen, hier werden nur die wichtigsten Punkte genannt.

Die in den Gll. (20) und (30) in Abschnitt 4.3.2. genannten Korrekturterme (20-c) und (30-c) enthalten Differentialquotienten der Funktionen G (E,N) und G (E,R); diese Funktionen G (E,N) und G (E,R) wiederum sind Quotienten von Aktivitätskoeffizienten g (x) (vgl. dazu die Gll. (A 14) und (A 14')).

Zur Abschätzung dieser Einflüsse durch Aktivitätskoeffizienten wird ein Debye-Hückel-Ansatz für die Aktivitätskoeffizienten g_i der beteiligten Ionensorten (eluierendes Ion E^{e-}, eluiertes Ion N^{n-}, Referenzions R^{r-}) benutzt:

$$\lg y_i = \frac{-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{(1 + B r_i \sqrt{I})} \qquad \text{Gl. (A 32)}$$

A und B sind Konstanten; I ist die Ionenstärke der Elutionslösung; z_i ist die Ladung des Ions, r_i ist der Radius des hydratisierten Ions, wobei man jedoch auf Abschätzungen angewiesen ist (vgl. dazu Tab. 5).

Die Debye-Hückel-Funktion DH_i ist von der Ladung z_i des Ions unabhängig und wird wie folgt definiert:

$$DH_i = \lg f_i / z_i^2 = \frac{-A\sqrt{I}}{(1+Br_i\sqrt{I})} \qquad \text{Gl. (A33)}$$

Im Anhang wird gezeigt, daß der Korrekturterm (20-c) in folgende Form übergeht:

$$\left(1+\frac{d\lg\lambda}{d\lg c_c}\right) * \left[-ne\cdot\frac{d\,DH(E^{e-})}{d\lg[E^{e-}]} + n^2\cdot\frac{d\,DH(N^{n-})}{d\lg[E^{e-}]}\right] \qquad (23\ c)$$

Der zweite Faktor in (23 c) nimmt den Wert Null an, wenn die Ladung von N^{n-} den Wert 2 hat und wenn außerdem Größe und Struktur der Hydrathülle von N^{n-} der von SO_4^{2-} sehr ähnlich sind.

Der Korrekturterm (30 c) geht in folgende Form über:

$$\left(1+\frac{d\lg\lambda}{d\lg c_c}\right) * \left[(r-n)e\,\frac{d\,DH(E^{e-})}{d\lg[E^{e-}]} + n^2\,\frac{d\,DH(N^{n-})}{d\lg[E^{e-}]} - r^2\,\frac{d\,DH(R^{r-})}{d\lg[E^{e-}]}\right] \qquad (33\ c)$$

Der zweite Faktor in (33 c) nimmt den Wert Null an, wenn die Ladungen von N^{n-} und R^{r-} gleich sind und wenn außerdem die Größe und Struktur der Hydrathüllen sehr ähnlich sind.

In der Abb. 31 werden die Debye-Hückel-Funktionen DH_i einzelner Ionen mit verschiedenen Ionenradien r_i dargestellt. Die Funktionen haben im gesamten Konzentrationsbereich negative Werte mit fallender Tendenz. Die Änderung der DH-Funktion bei Änderung der Konzentration des eluierenden Anions $E^{e-} = SO_4^{2-}$ wird durch den Differentialquotienten ($d \lg DH_i / d \lg [SO_4^{2-}]$) beschrieben; in der Abb. 32 werden diese Differentialquotienten für verschiedene Ionenradien r_i dargestellt. Hier fallen vor allem der flache Kurvenverlauf bis ~0,1 M H_2SO_4 sowie die ausgeprägten Maxima bei ~0,8 M H_2SO_4 auf.

Die Auswirkungen auf die Korrekturterme der Gll. (20) und (30) werden in Abschnitt 4.3.4.3. gezeigt.

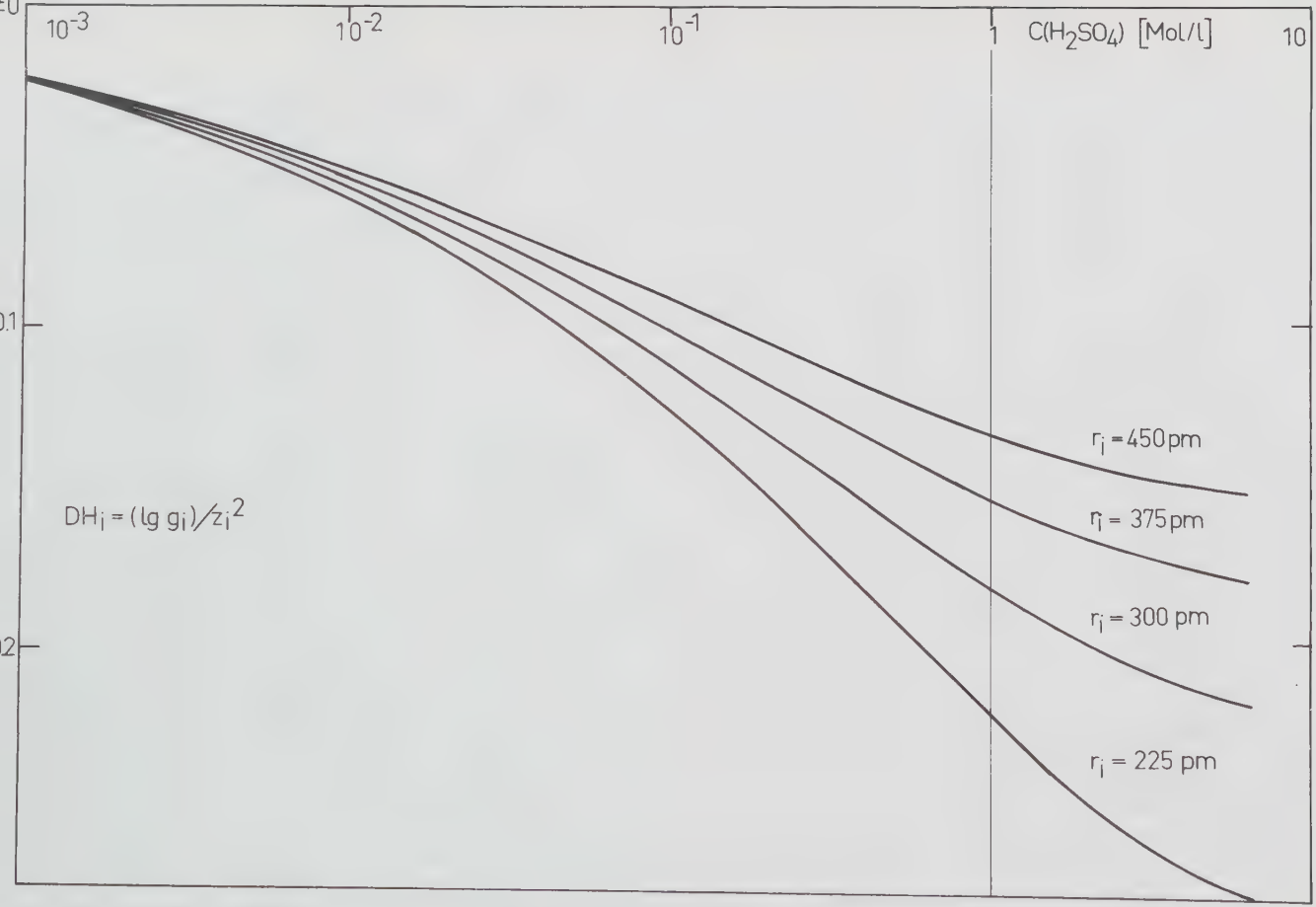


Abb. 3: Debye-Hückel-Funktion DH.

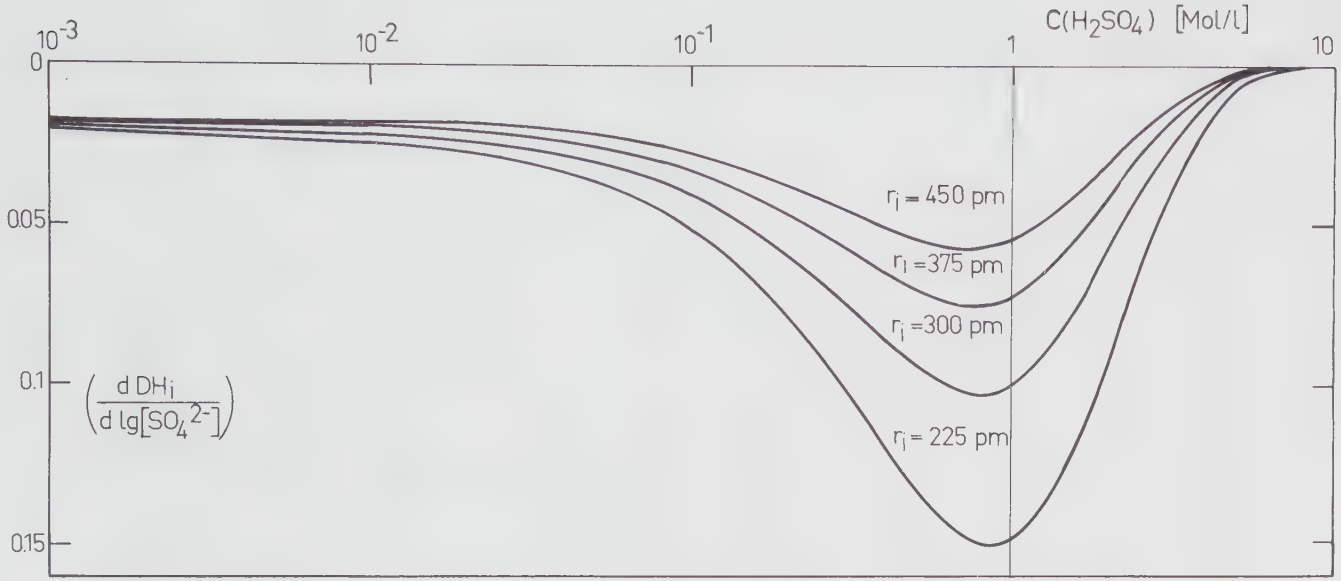


Abb. 32 Änderung der Debye-Hückel-Funktion: $(d\,DH_i/d\,lg\ E^{e-})$

4.3.4.3. Diskussion der Korrekturgrössen

Die in den beiden vorigen Abschnitten diskutierten Korrekturgrössen (partielle Protonierung des eluierenden Anions E^{e-} und Aktivitätskoeffizienten in der mobilen Phase) führen zu Abweichungen vom Idealverhalten der Retentionskurven; die Gll. (21) und (31) gehen in die Gll. (23) und (33) über.

$$SRA(N) = \frac{d\,\lg RA(N)}{d\,\lg c_0(E)} \qquad \text{Gl. (23)}$$

$$= \left[-\frac{n}{e}\right] + \ldots \qquad (23\text{-a})$$

$$+ \left(\frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_0(E)}\right) * \left[-\frac{n}{e}\right] + \ldots \qquad (23\text{-b})$$

$$+ \left(1 + \frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_0(E)}\right) * \left[-ne \cdot \frac{d\,DH(E)}{d\,\lg[E^{e-}]} + n^2 \cdot \frac{d\,DH(N)}{d\,\lg[E^{e-}]}\right] \qquad (23\text{-c})$$

$$SRR(N,R) = \frac{d\,\lg RR(N,R)}{d\,\lg c_0(E)} \qquad \text{Gl. (33)}$$

$$= \left[-\left(\frac{n-r}{e}\right)\right] + \ldots \qquad (33\text{-a})$$

$$+ \left(\frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_0(E)}\right) * \left[-\left(\frac{n-r}{e}\right)\right] + \ldots \qquad (33\text{-b})$$

$$+ \left(1 + \frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_0(E)}\right) * \left[(r-n)e \cdot \frac{d\,DH(E)}{d\,\lg[E^{e-}]} + n^2 \cdot \frac{d\,DH(N)}{d\,\lg[E^{e-}]} - r^2 \cdot \frac{d\,DH(R)}{d\,\lg[E^{e-}]}\right] \qquad (33\text{-c})$$

Zusätzliche Einflüsse durch partielle Protonierung der eluierten Anionen N bzw. N und R werden im Anhang gesondert behandelt; Beeinflussung durch die Aktivitäts-

koeffizienten in stationärer Phase und durch das Konzentrationsverhältnis des eluierenden Ions in stationärer Phase zu der in mobiler Phase müssen außer Betracht bleiben, da über diese Größen wenig bekannt ist (vgl. dazu 4.3.2.).

Die Gll. (23) und (33) sind nicht als geschlossene Lösungen zu betrachten, sondern für jeden Konzentrationswert C (H_2SO_4) ist der Dissoziationsgrad α nur iterativ bestimmbar (vgl. dazu den Anhang zu 4.3.4.1.); dadurch können die Differentialquotienten (d lgα/ d lg Co), (d lg (1+2α)/ d lg Co), die Ionenstärke I sowie die Debye-Hückel-Funktionen DH_i und die Differentialquotienten (d DH_i/d lg $[E^{e-}]$) nur tabellarisch in Abhängigkeit von C (H_2SO_4) angegeben werden.

Die durch die Gll. (23) und (33) ausgedrückten Beziehungen werden durch Abbildungen verdeutlicht. Zuerst wird an einem Einzelbeispiel der Einfluß der Korrekturterme (23-b) und (23-c) in der Abb. 33 dargestellt; für E^{e-} wird SO_4^{2-} eingesetzt (e = 2) mit r_i = 375 pm; für N^{n-} wird ein dreifachgeladenes Ion (n = 3) mit r_i = 450 pm (z.B. $RhCl_6^{3-}$) angenommen.

Es ist zu erkennen, daß die beiden Korrekturterme sich teilweise kompensieren können, aber auch gleichsinnig wirken können. Im Konzentrationsbereich von 10^{-3} M bis 10^{-1} ist die Summe der beiden Korrekturterme im wesentlichen vom Korrekturterm I, d.h. durch die Änderung des Dissoziationsgrades (nach 23 b) bestimmt. Im Bereich 0,3 M $\lesssim$ C $\lesssim$ 2 M haben die

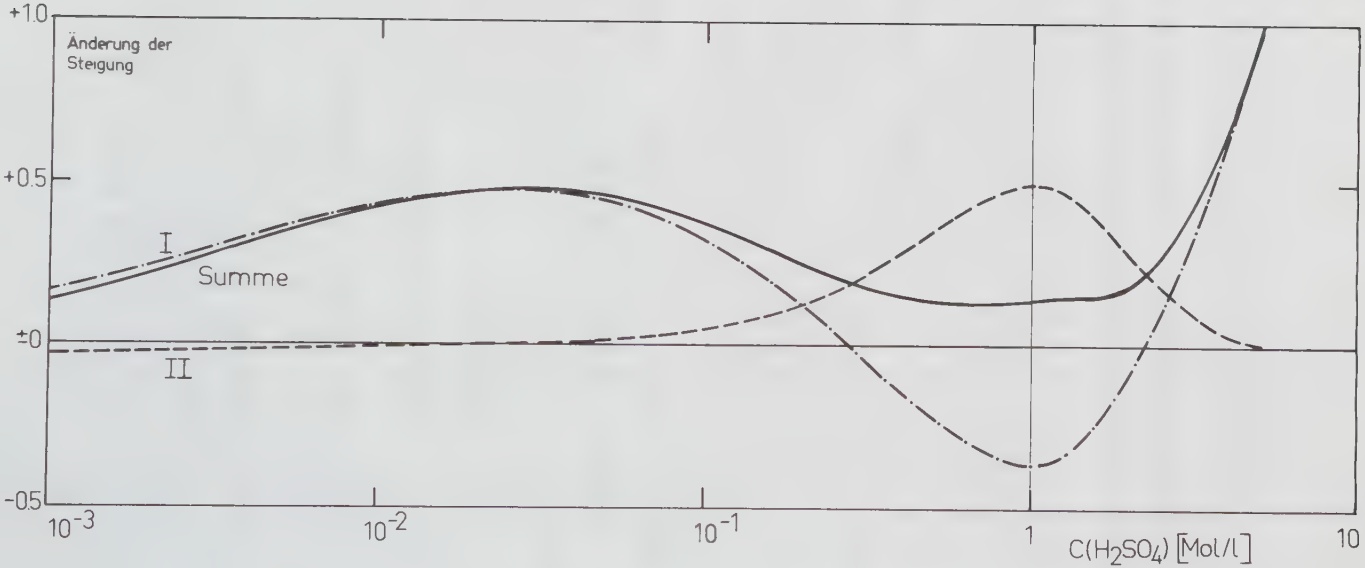


Abb. 33 Änderung der Steigung von Retentionskurven durch Korrekturterme

beiden Korrekturterme I und II entgegengesetzte Vorzeichen und kompensieren sich weitgehend; die Abweichungen sind gering und annähernd konstant mit dem Wert $+0{,}14 \pm 0{,}03$. Oberhalb $\approx 2{,}5$ M dominiert wieder der Korrekturterm I; der Summand erreicht hohe positive Werte; in diesem Konzentrationsbereich werden jedoch Abschätzungen über Aktivitätskoeffizienten zunehmend unsicher (vgl. dazu die Abb. 50).

Für andere Einzelbeispiele gilt qualitativ Ähnliches: im Bereich zwischen 10^{-2} bis 10^{-1} M positive Abweichungen von $\approx (n/e) * 0{,}3$; oberhalb 0,1 M zunehmend geringere Abweichungen, zwischen 0,3 M bis ≈ 2 M H_2SO_4 meist geringe und annähernd konstante Werte; oberhalb von ≈ 2 M H_2O nimmt die Abweichung zunehmend stärker positive Werte an.

Zur Erläuterung der numerischen Auswertung der Gll. (23) und (33) für Ionen unterschiedlicher Ladung und unterschiedlicher Größe und Struktur der Hydrathülle wird auf Tab. 5 verwiesen. Es werden vier Nominalwerte von Ionenradien für folgende Gruppen von Anionen verwendet:

X^- (Cl^-, Br^-); EO_3^- (NO_3^- etc.):	r_i = 225 pm (Br_i = 1,5)
EO_4^- (ReO_4^-):	r_i = 300 pm (Br_i = 2,0)
SO_4^{2-}, MF_6^{2-}:	r_i = 375 pm (Br_i = 2,5)
$[MX_{6-n}(H_2O)_n]^{-2+n}$ (n = 0,1) $[RhCl_{6-n}(H_2O)_n]^{-3+n}$ (n = 0,1,2): $[M_2OCl_{10}]^{4-}$:	r_i = 450 pm (Br_i = 3,0)

Tab. 5 Radien und Hydratation von Anionen

ANION		Ladung z_i	Radius r_i (pm) a)	b)	c)	Faktor $B \cdot r_i$ d)	in Abb. e)
Eluierendes Anion	SO_4^{2-}	2	300	360	375	2,5	-
Referenzion	ReO_4^-	1	300	330	300	2,0	1a
	$[MCl_5(H_2O)]^-$	1	430	-	450	3,0	1b
	$[MBr_5(H_2O)]^-$	1	460	-			
	$[MCl_6]^{2-}$	2	430	-	450	3,0	2b
	$[MBr_6]^{2-}$	2	460	-			
Eluierte Ionen	Neutralteilchen	0	-	-	-	-	0
	X^- (Cl^-, Br^-)	1	190	240	225	1,5	--
	XO_3^- (NO_3^- etc)	1	180	220	225	1,5	--
	XO_4^- (ReO_4^- etc.)	1	300	330	300	2,0	1a
	$[MCl_5(H_2O)]^-$	1	430	-	450	3,0	1b
	$[MBr_5(H_2O)]^-$	1	460	-			
	$[MCl_4(H_2O)_2]^-$	1	430	-			
	$[MF_6]^{2-}$	2	330	-	375	2,5	2a
	$[MCl_6]^{2-}$	2	430	-	450	3,0	2b
	$[MBr_6]^{2-}$	2	460	-			
	$[MCl_5(H_2O)]^{2-}$	2	430	-			
	$[M[illegible]]^{3-}$	3	430	-	450	3,0	3
	$[M_2OCl_{10}]^{4-}$	4	a: 430 c: 600	-	450	3,0	4

a) kristallographischer Radius
b) Radius des hydratisierten Ions
} (nach MARCUS et al. (MAR-69) oder Abschätzung)

c) Nominalwert des Radius r_i (nom)

d) Faktor mit $B = 6{,}6 \cdot 10^{-3}$ pm und r_i (nom)

e) Bezeichnung in den Abb. 34 und 35

In den Abb. 34a, 34b, 34c und 34 d sind die nach den Gll. (23) und (33) berechneten Steigungen von Retentionskurven verschiedener Ionen dargestellt; die Bezeichnungen der Kurven (0,1a .....4) sind in der Tab. 5 erläutert.

Die Abb. 34b, 34c und 34d zeigen sehr deutlich einen Vorzug der Relativen Retention (mit r = 1 bzw. r = 2) gegenüber der Absoluten Retention in Abb. 34a auf: alle Ionen N^{n-} mit gleicher Ladung wie das Referenzion R^{r-} (d.h. n = r) haben eine Steigung nahe dem Wert Null; Abweichungen vom Idealverhalten in der Lösung (durch Aktivitätskoeffizienten und durch partielle Protonierung des eluierenden Ions) haben sich weitgehend kompensiert. Geringe Abweichungen treten dann auf, wenn solche Ionen mit gleicher Ladung sich in ihrer Größe und/oder Struktur der Hydrathülle unterscheiden.
Ionen, deren Ladung sich nur um eine Einheit gegenüber dem Referenzion unterscheiden, zeigen geringere Abweichungen als Ionen mit stärker abweichender Ladung.

Durch Integration der Kurvenzüge in den Abb. 34a, 34b, 34c und 34d erhält man die entsprechenden Kurvenzüge für die Abb. 35a, 35b, 35c, 35d. In diesen Abbildungen wird die Abhängigkeit der Retentionswerte von der Änderung der Konzentration des Elutionsmittels dargestellt; in Abschnitt 2.4. wurden solche Kurven in doppelt logarithmischem Maßstab lgR(N) vs. lg C_o(E) als Retentionskurven bezeichnet.

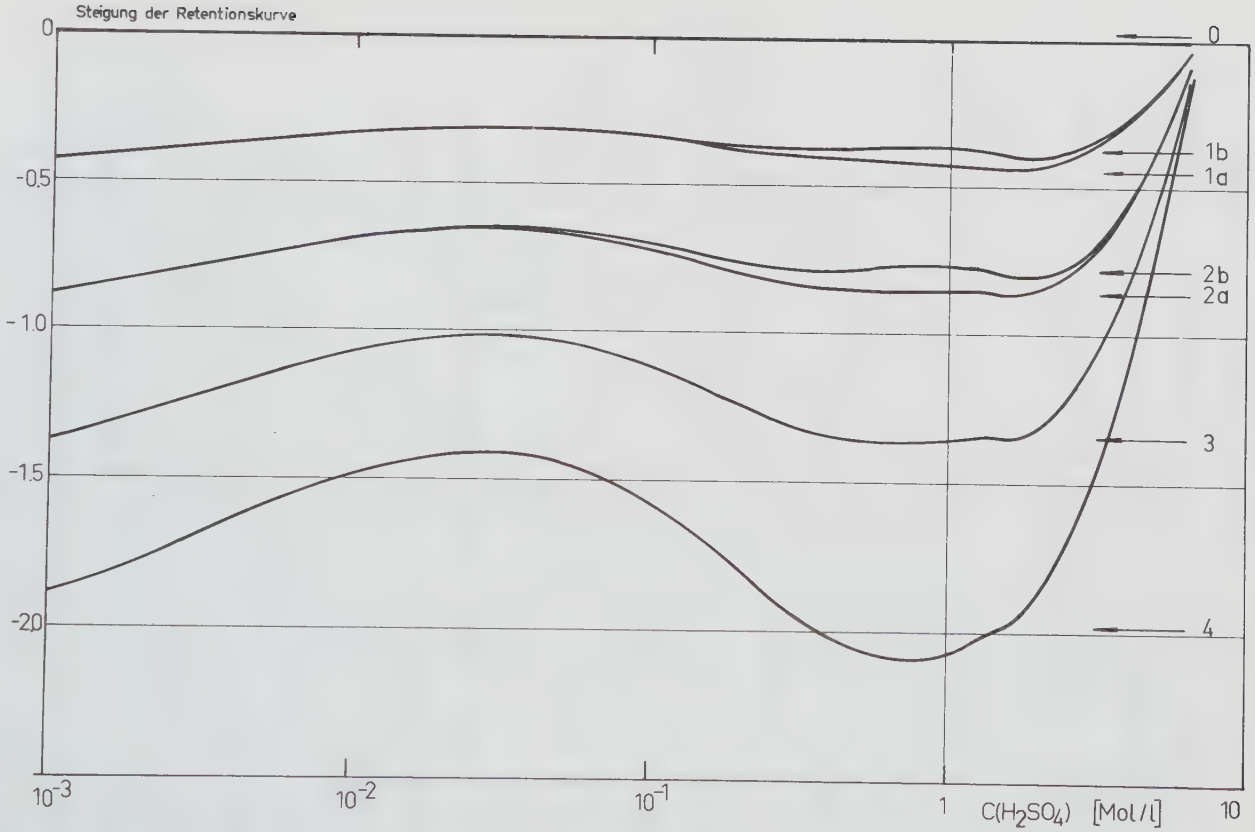


Abb. 34a Steigung von Retentionskurven (Berechnete Abweichungen vom Idealverhalten) Absolute Retention

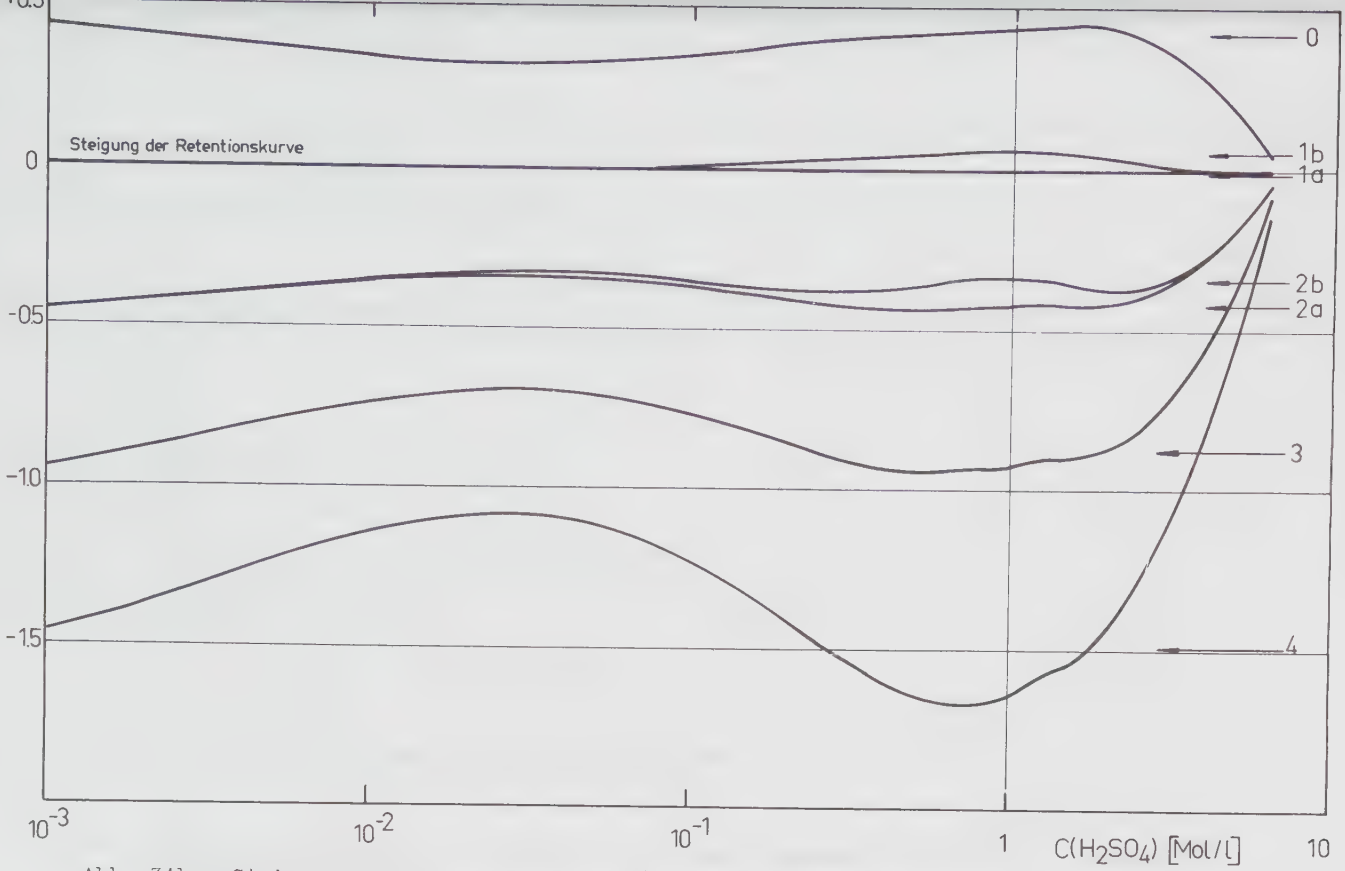


Abb. 34b Steigung von Retentionskurven (Berechnete Abweichungen vom Idealverhalten)

Retention relativ zu R^{r-} mit $Z_i = 1$ und $r_i = 300$ pm

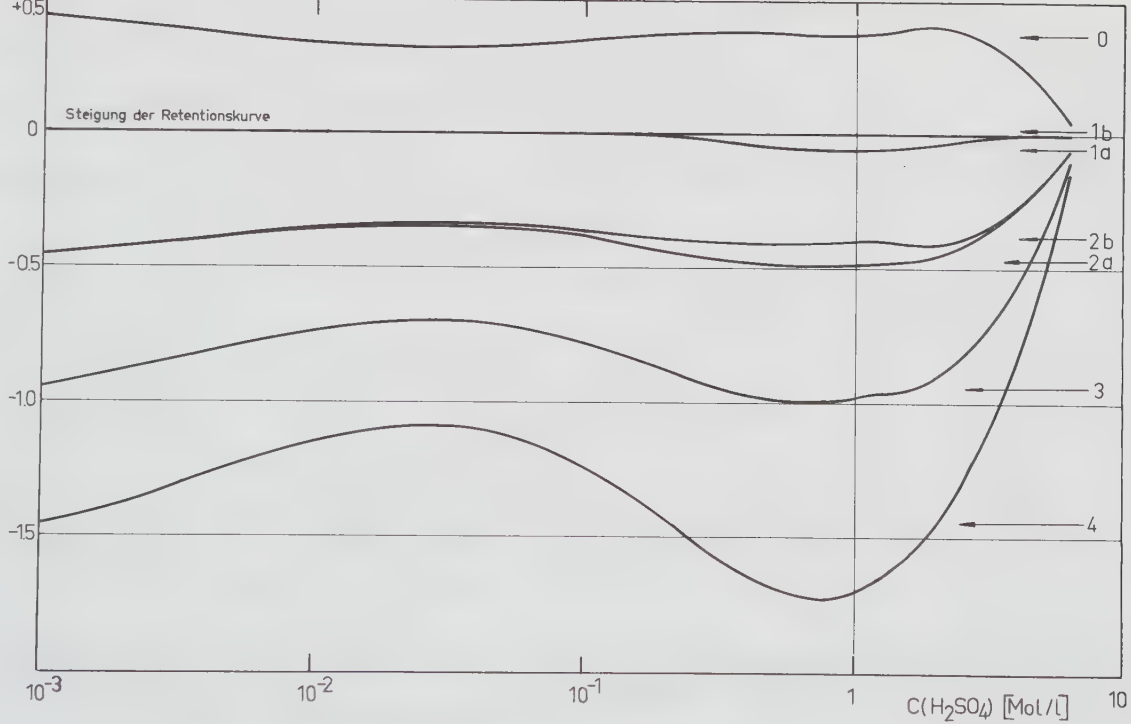


Abb. 54c Steigung von Retentionskurven (Berechnete Abweichungen vom Idealverhalten)

Retention relativ zu R^{1-} mit $z_i = 1$ und $r_i = 450$ pm

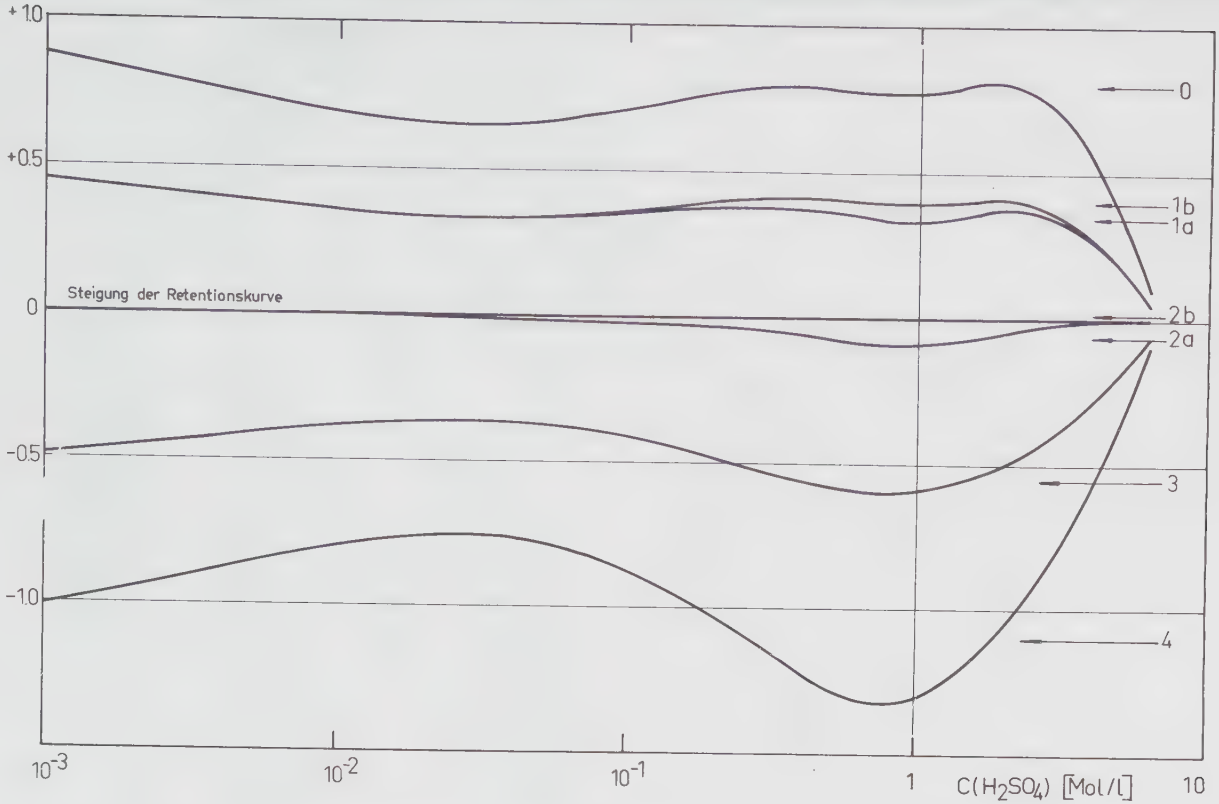


Abb. 5.d Steigung von Retentionskurven (Berechnete Abweichungen vom Idealverhalten)

Retention relativ zu R^{r-} mit $z_i = 2$ und $r_i = 450$ pm

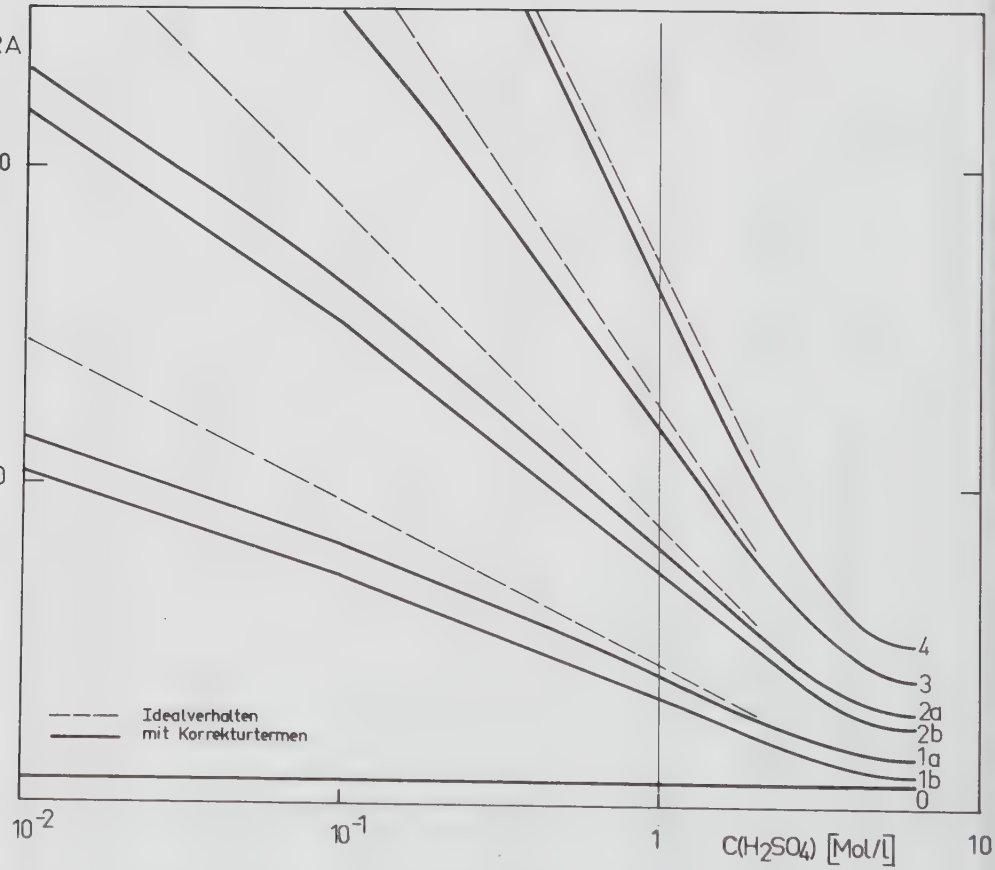


Abb. 35a Retentionskurven (Berechnete Abweichungen vom Idealverhalten) Absolute Retention

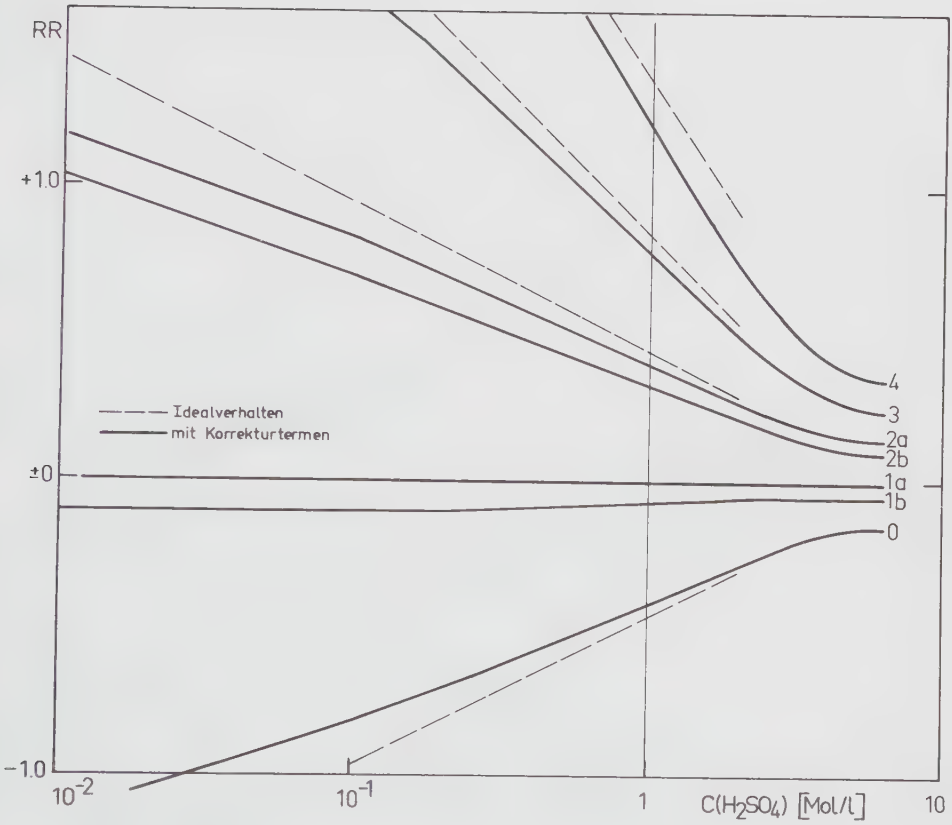


Abb. 35b Retentionskurven (Berechnete Abweichungen vom Idealverhalten)
Retention relativ zu R^{r-} mit z = 1 und r_i = 300 pm

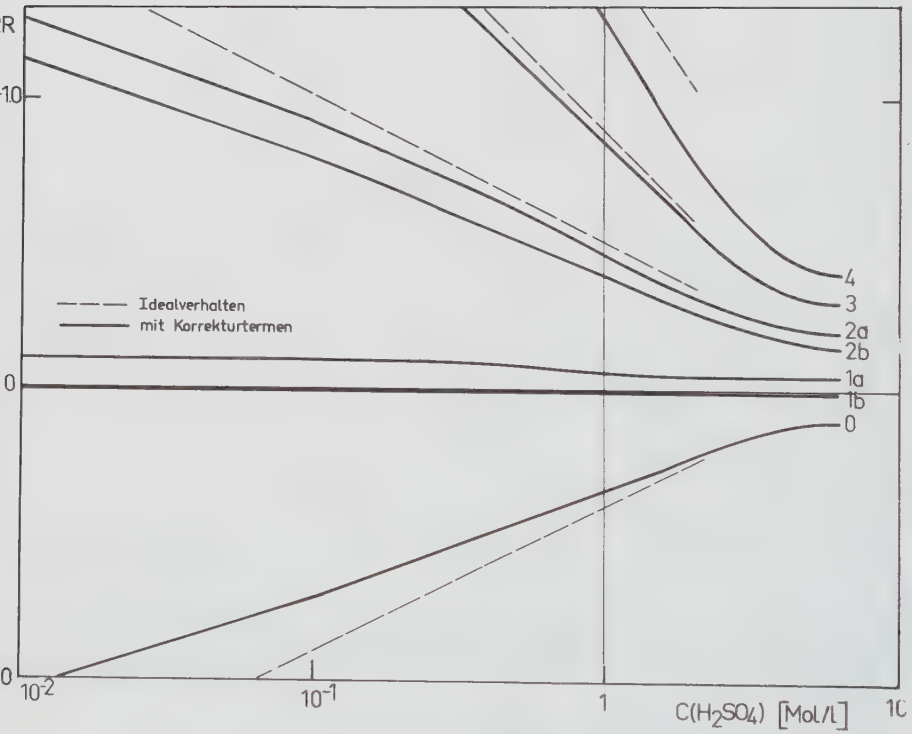


Abb. 35c Retentionskurven (Berechnete Abweichungen vom Idealverhalten)
Retention relativ zu R^{r-} mit $z_i = 1$ und $r_i = 450$ pm

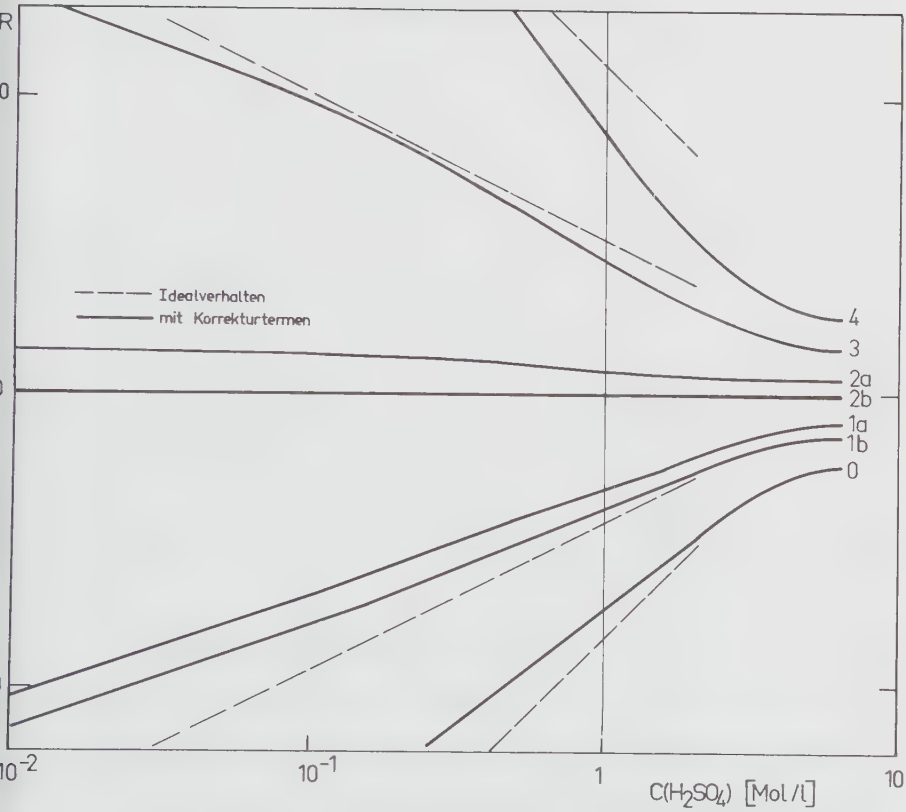


Abb. 35d Retentionskurven (Berechnete Abweichungen vom Idealverhalten
Retention relativ zu R^{2-} mit $z_i = 2$ und $r_i = 450$ pm

Die Bezeichnungen der für verschiedene Ionen berechneten Retentionskurven (0,1a ....4) sind in der Tab. 5 erläutert. Die Retentionskurven können parallel zur Ordinate beliebig verschoben werden; es wurde eine Anordnung der Retentionskurven nach zunehmend negativer Steigung gewählt, um das Überschneiden von Kurvenzügen zu vermeiden.

In den Abb. 34 und den Abb. 35 ist jeweils deutlich der Konzentrationsbereich von $\approx$ 0,2 M bis $\approx$2 M H_2SO_4 zu erkennen, in dem die Steigungen der berechneten Retentionskurven meist nur wenig von den Werten abweichen, die sie bei idealem Verhalten (nach Gll. (21) und (31)) haben würden. Diese relativ geringen Abweichungen sind jedoch nur qualitativ zu verwenden, da sie sich als Summe von zwei relativ großen, jedoch entgegengesetzt wirkenden Korrekturtermen ergeben haben (vgl. dazu die Abb. 33). Dieser oben genannte Konzentrationsbereich umfaßt annähernd den bei den experimentellen Untersuchungen benutzten Bereich.

4.4. Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Experimentell bestimmte Retentionskurven wurden im System $\left[RhCl_{6-n}(H_2O)_n\right]^{-3+n}$ (vgl. Abschnitt 3.2.6.) durch Ausgleichsrechnungen analysiert (vgl. Anhang dazu). In der Tab. 13 sind die Steigungen der Retentionskurven aufgelistet: durch Ausgleichsrechnung bestimmte Mittelwerte

der Experimente, berechnete Werte bei Idealverhalten (nach Gll. (21) und (31)) und unter Berücksichtigung von Korrekturen (nach Gll. (23) und (33)). Vergleiche der jeweils drei Werte zeigen, daß die Abweichungen der experimentellen Werte von den bei Idealverhalten berechneten Werten durch die Korrekturterme nach Gll. (23) und (33) qualitativ richtig beschrieben werden. Eine weitergehende Übereinstimmung kann in diesem Konzentrationsbereich keinesfalls erwartet werden, da bei der Auswertung der Gll. (23) und (33) die Summe zweier relativ großer Korrekturterme ((23b) + (23c), (33b) + (33c)) mit entgegengesetztem Vorzeichen gebildet werden und diese Korrekturterme selbst nur Näherungswerte sind; außerdem mußten weitere Korrekturen (z.B. durch Aktivitätskoeffizienten in der stationären Phase) außer Betracht gelassen werden.

Der empirisch gefundene Zusammenhang zwischen der Steigung der Retentionskurve und der Ladung eines eluierten Ions (vgl. dazu die Gll. (9) und (1o) in Abschnitt 3.3.5.) wird durch die Ergebnisse der Berechnungen weitgehend gestützt:

a) Die Steigung von Retentionskurven ist annähernd proportional der Landung (-n) bzw. der Ladungsdifferenz (r-n); der Proportionalitätsfaktor 0,5 ist durch den Faktor (1/e) mit dem Wert 0,5 für e = 2 gegeben (Summanden (23-a) bzw. (33-a).

b) Die Vorzüge der Darstellung der Retentionskurven relativ zu einem Referenzion mit gleicher Ladung (in den Abbildungen durch annähernd parallele Retentionskurven dargestellt) sind direkt erkennbar durch den Wegfall der Korrekturterme (33-b) und (33-c) für den Spezialfall $n = r$.

c) Die Abweichungen vom Idealverhalten, welche in den Abbildungen durch gekrümmte Retentionskurven dargestellt sind, werden durch die Korrekturterme (23-b) und (23-c) bzw. (33-b) und (33-c) qualitativ richtig wiedergegeben.

Das Ergebnis dieser Vergleiche zwischen den experimentellen und berechneten Werten der Steigung von Retentionskurven kann als positiv bezeichnet werden. Damit wurde durch die Berechnungen eine Methode abgesichert, die es erlaubt, aus Steigungen von Retentionskurven Ionenladungen zu bestimmen.

5. ANWENDUNGEN

5.1. Die Reihe der Gemischtligandkomplexe $[ReBr_nCl_{6-n}]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$

5.1.1. Zur Herstellung von Gemischen

Bei den Untersuchungen über die chemischen Folgen der Kernreaktion Re-185 (n,γ)Re-186 in K_2ReBr_6-K_2ReCl_6 Mischkristallen wurden u.a. Rückstoßprodukte gefunden, die auf Grund ihres elektrophoretischen Verhaltens als Gemischtligandkomplexe der Reihe $[ReBr_nCl_{6-n}]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$ identifiziert wurden (MÜL-65). Die abgestuften Wanderungsgeschwindigkeiten der fünf in Tracermengen vorliegenden Formen konnten lückenlos zwischen die der Endformen $ReBr_6^{2-}$ und $ReCl_6^{2-}$ eingeordnet werden.

Gemischte Hexa-(bromochloro)rhenate wurden in Gramm-Mengen durch Umsetzung von K_2ReBr_6 oder K_2ReCl_6 in Mischungen von 6nHCl und konz.HBr. Nach dem Eindunsten solcher Lösungen erhält man Mischungen der entsprechenden Kaliumsalze in wechselnder Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der verwendeten Halogenwasserstoffsäuren. Die ionophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten der in den Mischungen vorliegenden Verbindungen waren identisch mit denen der oben genannten Rückstoßprodukte.

Für die in Abschnitt 5.1.2. beschriebenen Untersuchungen wurden Probengemische verwendet, die ebenfalls nach diesem Verfahren hergestellt wurden.

Über die stereospezifische Ligandensubstitution an Hexahalogenokomplexen der Platinmetalle durch den in der Reihe Cl^--Br^--I^- zunehmenden trans-Effekt berichten PREETZ et al. (PRE-66)(PRE-70) (PRE-71). Bei der schrittweisen Substitution durch Liganden relativ geringer trans-Wirkung entstehen die cis-Formen der drei stereoisomeren Paare $\left[MX_nY_{6-n}\right]^{2-}$; n = 2,3,4; X ≠ Y = Cl, Br, I; bei der Umsetzung mit Liganden relativ großer trans-Wirkung entstehen ausschließlich die trans-Formen der Stereoisomeren allerdings liegen stets mehrere Komplexe nebeneinander vor. Die Zusammensetzung der Gemische variiert mit der Reaktionszeit, der Temperatur und den gewählten Konzentrationsverhältnissen.

Entsprechend dieser Angaben sind auch die cis- bzw. trans-Reihe der entsprechenden Re(IV)-Komplexe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$ (n = 2,3,4) durch Umsetzung von K_2ReBr_6 mit 6 N HCl bzw. von K_2ReCl_6 mit konz. HBr zugänglich; bei Anwendung geeigneter Trennmethoden müssten aus solchen Komplex-Gemischen sämtliche acht (einschl. der stereoisomeren) gemischten Hexa-(bromochloro)rhenate der Reihe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$ $o \leq n \leq 6$ zugänglich sein.

5.1.2. Säulenchromatographische Trennung

Auf Grund der in Abschnitt 1. genannten Vorversuche war zu erwarten, daß die Reihe der Hexabromochlororhenate(IV) $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$ säulenchromatographisch an DEAE-Cellulose bei passend gewählter Säulenlänge mit genügender Reinheit aufgetrennt werden kann. In Abschnitt 3.4. und 3.5. wurde gezeigt, daß die Retentionswerte der Randkomponenten $ReBr_6^{2-}$ und $ReCl_6^{2-}$ ausreichend große Unterschiede haben. Der relativ hohe Retentionswert von $ReBr_6^{2-}$ nimmt mit zunehmender Konzentration des Elutionsmittels ab. Deshalb wurden die Untersuchungen nur im Bereich oberhalb 1 M H_2SO_4 vorgenommen. Über experimentelle Einzelheiten wird im Anhang berichtet; die Ergebnisse sind in den Abb. 36, 37a und 37b dargestellt.

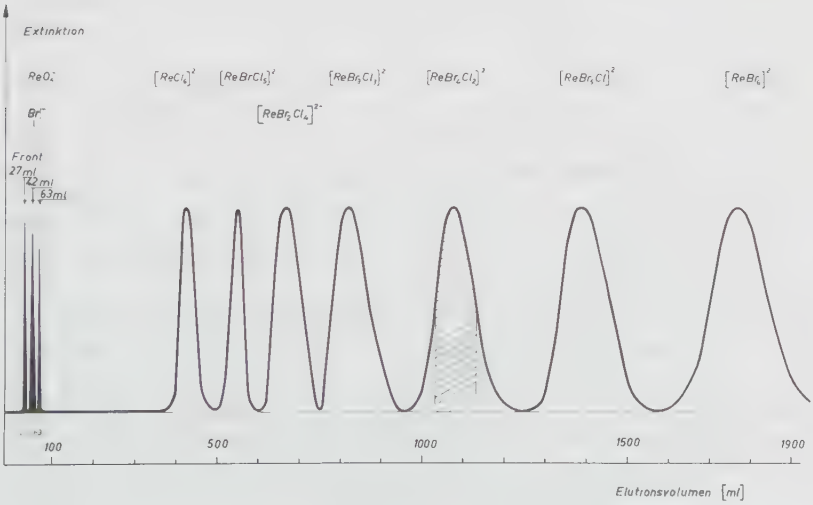


Abb. 36: Elutionschromatogramm einer Trennung der Gemischtligandkomplexe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$.

Abb. 36 zeigt das Chromatogramm einer Trennung der sieben Verbindungen; relativ kurz nach dem Start werden Br^- und ReO_4^- eluiert, die von der Herstellung der Proben herrühren. Die Chromatogramm-Peaks wurden auf gleiche Peakhöhe umgerechnet, da die Registrierung der Extinktion des Eluats bei einer oder auch zwei alternierenden Wellenlängen ein relativ unübersichtliches Bild ergab. Die Gemischtligandkomplexe sind gut getrennt, jedoch werden erhebliche Mengen Elutionsmittel benötigt. Für die Fraktion von $\left[ReBr_4Cl_2\right]^{2-}$ beträgt das Elutionsvolumen des Maximums ca. 1070 ml; die Halbwertsbreite beträgt annähernd 100 ml. In diesem Volumen sind ca. 75 % der ursprünglichen Menge an $\left[ReBr_4Cl_2\right]^{2-}$ enthalten, die sich in 1 ml Probevolumen befand. Dieses Chromatogramm wurde auch dazu verwendet, die Bodenhöhe (HETP) von DEAE-Cellulose zu bestimmen (vgl. dazu Abschnitt 3.3.2.).

In Abb. 37a und 37b sind die Retentionskurven der sieben Verbindungen $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$ dargestellt. Auffallend sind die annähernd parallelen und zugleich äquidistanten Kurvenscharen. Dies stützt die Annahme, daß sich bei schrittweisem Ligandenaustausch von Cl^- gegen Br^- Eigenschaften der Komplexe auch schrittweise ändern (zumindest in erster Näherung). Umgekehrt kann aus diesem experimentellen Befund geschlossen werden, daß keine anderen Verbindungen als die fünf Gemischtligandkomplexe neben den Randkomponenten vorliegen.

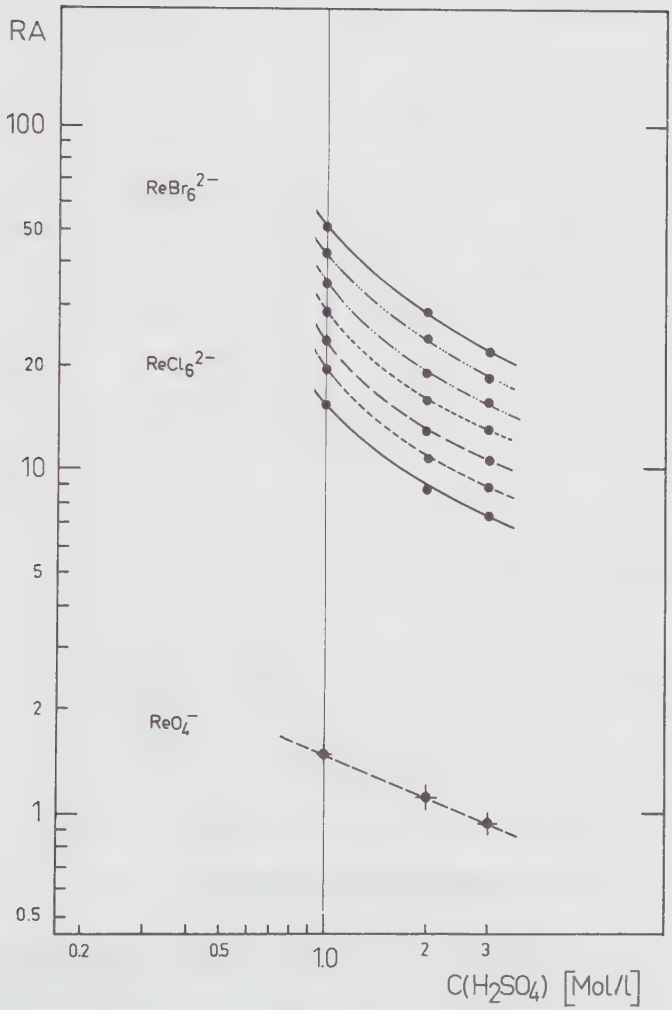


Abb. 37a: Retentionskurven der Gemischtligand-komplexe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$.

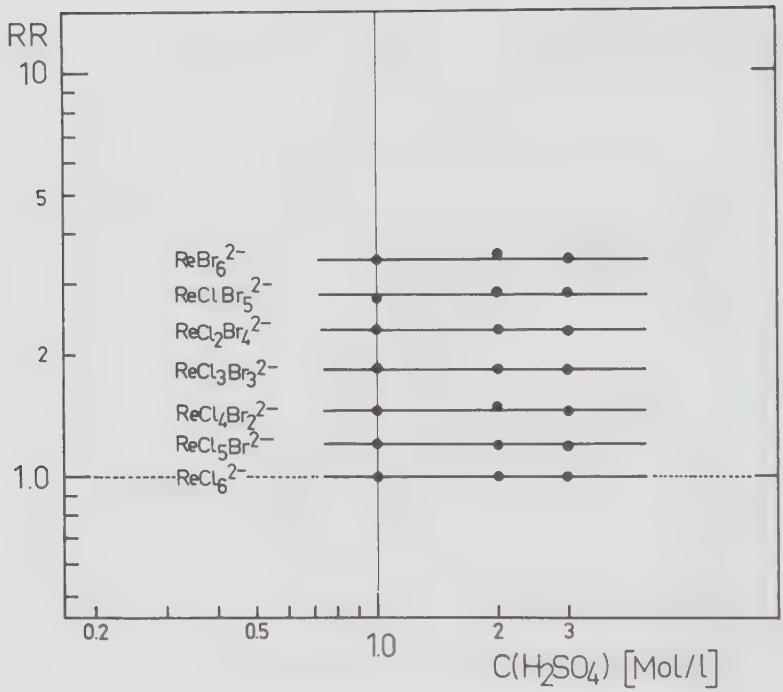


Abb. 37b: Retentionskurven der Gemischtligandkomplexe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$. relativ zu $\left[ReCl_6\right]^{2-}$.

5.1.3. Absorptionsspektren in Lösung

Eine vergleichende Interpretation der Absorptionsspektren der Hexahalogenorhenate(IV) und -technetate(IV) MX_6^{2-}; X = F,Cl,Br,I liegt von JØRGENSEN und SCHWOCHAU (JØR-65) vor; dort sind auch frühere Arbeiten zu diesem Thema genannt. JØRGENSEN und SCHWOCHAU stellen folgende Typen von

Absorptionsbanden heraus, die bei den meisten der acht Spektren gut zu erkennen sind (Zahlenwerte jeweils für $ReBr_6^{2-}/ReCl_6^{2-}/ReF_6^{2-}$; Wellenzahlen in (kK) = (1000 cm^{-1})):

a) Schmale Banden, z.T. mit Schwingungsfeinstruktur; geringe Intensität ($\varepsilon \approx 0{,}1 - 10$); Lage unterhalb ~17/~17/~21 kK (bzw. oberhalb ~600/~600/480 nm).

b) Banden oberhalb ~25 kK (unterhalb ~400 nm); nur bei ReF_6^{2-} direkt zu erkennen, bei $ReBr_6^{2-}$ und $ReCl_6^{2-}$ von den Banden des Typs c) überlagert.

c) Bei $ReBr_6^{2-}$ und $ReCl_6^{2-}$ Bandensysteme hoher Intensität mit $\varepsilon \approx 10^4$. Der Schwerpunkt des Bandensystems liegt bei ~28/~35 kK (~350/~280 nm); oberhalb 38/42 kK (unterhalb 260/240 nm) steigt die Absorption wieder stark an.

Über die Zuordnung der Banden des Typs c) berichtet JØRGENSEN (JØR-70); er bezeichnet diese Bandensysteme als Elektron-Transfer-Spektren. Für solche Bandensysteme wird im allgemeinen die Bezeichnung Charge-Transfer-Baden, abgekürzt CT-Banden, verwendet; die Bezeichnung CT-Banden wird im folgenden Text für Banden des Typs c) verwendet.

Bei der Untersuchung der Absorptionsspektren der Gemischtligandkomplexe lag das Interesse darin zu prüfen, in welcher Weise diese Spektren mit denen der Randkomponenten zusammenhängen. Hierbei können jedoch nur die CT-Banden betrachtet werden, da die Konzentration der Anionen in

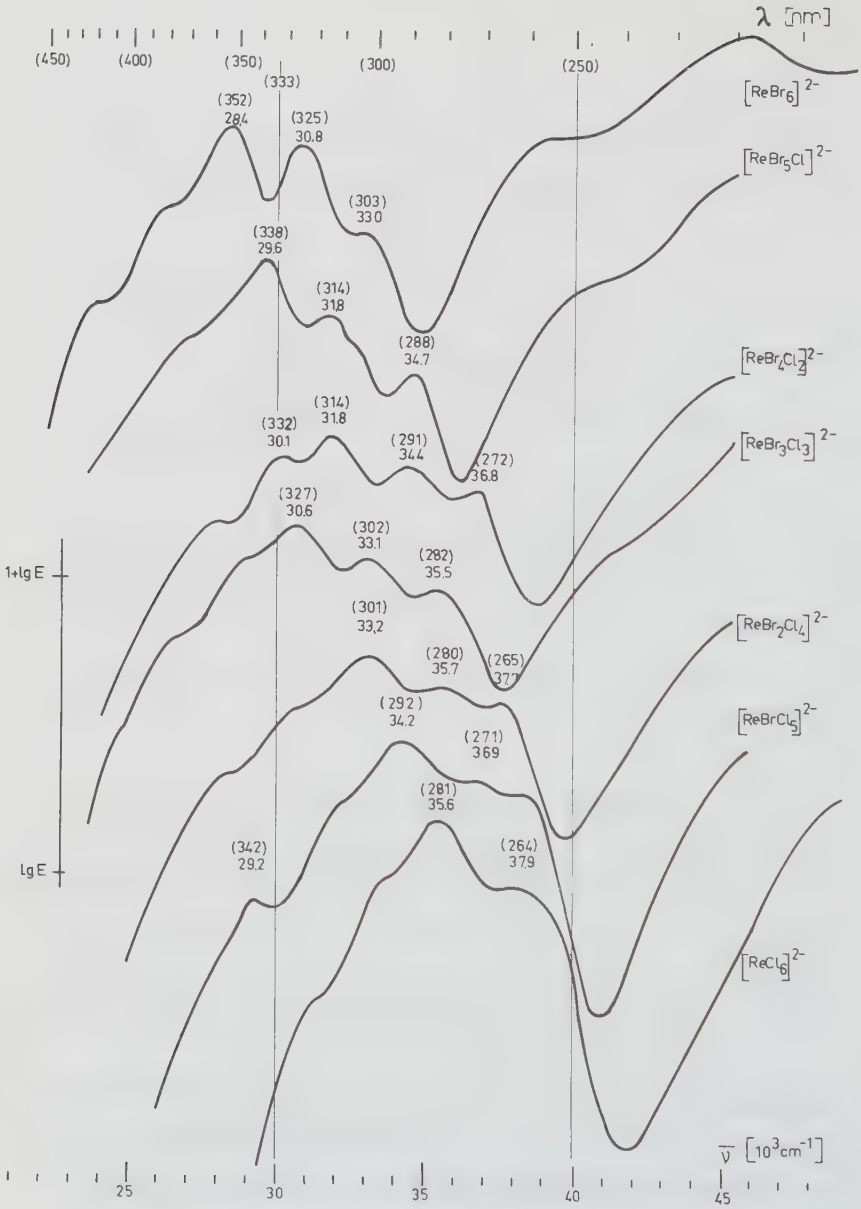


Abb. 38: Absorptionsspektren der Gemischtligandkomplexe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$; in 2 M H_2SO_4 (Isomerenanteile der Paare mit n = 2,3,4 sind nicht bekannt)

den Elutionslösungen, die für die Aufnahme der Spektren verwendet wurden, nur 10^{-4} (mol/l) betrug (vgl. Abschnitt 5.1.2.); dadurch sind nur Spektrenbereiche mit $\varepsilon > 10^3$ zugänglich. Die Spektren wurden mit einem GILFORD Spektrometer 2430 registriert; die Referenzlösung war 2 M H_2SO_4. Die Spektren sind in Abb. 38 dargestellt. Ein Ordinatennullpunkt von (lg E) ist nicht angegeben, da die Spektren in einer Art untereinander dargestellt sind, wie es sich für den Vergleich der Bandenlagen eignet.

Qualitativ eindeutig zu erkennen ist die Verschiebung der CT-Banden von $ReBr_6^{2-}$ zu höheren Wellenzahlen (zu niederer Wellenlänge) bei der schrittweisen Substitution von Br^- gegen Cl^--Liganden. Quantitative Aussagen über Bandenlagen, -breiten und -intensitäten scheinen erst dann sinnvoll zu sein, wenn eine Kurvenanalyse der stark überlappenden Bandensysteme möglich ist. Außerdem sind für die drei mittleren Formen $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$, n = 2,3,4 die Isomerenanteile nicht bekannt.

Über die Interpretation der CT-Banden der formal analogen gemischten Hexa-(bromochloro)-komplexe von Ir(IV) und Os(IV) (einschließlich der Isomerenpaare) berichten JØRGENSEN und PREETZ (JØR-67). Ein qualitativer Vergleich mit deren Angaben ergibt ähnliches Verhalten: die CT-

Banden werden beim Austausch von Br^- gegen Cl^- ebenfalls zu höheren Wellenzahlen verschoben; ein weitergehender Vergleich erscheint erst nach sorgfältiger Analyse der stark überlappenden Bandensysteme sinnvoll.

5.1.4. Röntgenographische Charakterisierung der Cs-Salze

In den Elutionsfraktionen der chromatographischen Trennung der Reihe $[ReCl_nBr_{6-n}]^{2-}$ liegen die Anionen in Konzentrationen von ca. 10^{-4} vor. Aus solchen Lösungen konnten die Anionen durch Zugabe des ca. 10-fachen Überschusses an CsCl als Cäsiumsalze ausgefällt werden. Die pulverröntgenographische Charakterisierung der gelben bis orangefarbenen Salze sollte Aufschluß darüber bringen, welche Beziehungen zwischen den Eigenschaften von Salzen der entsprechenden Endglieder der Reihe und den Salzen der Gemischtligandkomplexe bestehen. In diesem Fall ist zu erwarten, daß eine isotype Reihe gebildet wird, denn die Endglieder der Reihe, Cs_2ReCl_6 und Cs_2ReBr_6, sind isotyp (PEACOCK (PEA-66)) und kristallisieren im K_2PtCl_6-Typ. Die Einzelheiten der röntgenographischen Charakterisierung sind im Anhang genannt; die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 6: Röntgenographische Daten der Cs-Salze der Gemischtligandkomplexe $[ReBr_nCl_{6-n}]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$; K_2PtCl_6-Typ. Isomerenanteile der Paare mit n = 2,3,4 sind nicht bekannt.

Verbindung	Gitterkonstante a pm (A)	Volumina $V = a^3$ in $[10^{-30}m^3]$ experimentell (A)	ber. (B)	Differenz (exp.-ber.)
$Cs_2[ReCl_6]$	1026,0 (2)	1080,0 (6)	-	-
$Cs_2[ReBrCl_5]$ (C)	(1034,1)	(1105,8)	1104,0	(+ 1,8)
$Cs_2[ReBr_2Cl_4]$	1042,2 (2)	1132,1 (6)	1128,0	+ 4,3 (6)
$Cs_2[ReBr_3Cl_3]$	1049,9 (2)	1157,3 (6)	1152,0	+ 4,6 (6)
$Cs_2[ReBr_4Cl_2]$	1056,9 (2)	1180,7 (6)	1176,0	+ 4,9 (6)
$Cs_2[ReBr_5Cl]$	1063,3 (2)	1202,3 (6)	1200,0	+ 1,8 (6)
$Cs_2[ReBr_6]$	1069,7 (2)	1224,0 (6)	-	-

(A) in ( ): 3σ-Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle

(B) berechnete Volumina: lineare Interpolation zwischen den Volumina der Endformen.

(C) diese Verbindung wurde bisher nicht isoliert, da das Anion in zu geringer Konzentration vorlag; die Werte in Klammern sind Abschätzungen

Die Isotypie der Salze war erwartet worden. Die Abweichungen der experimentell bestimmten Volumina von den durch lineare Interpolation berechneten Werten beträgt bei den drei mittleren Formen $Cs_2\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]$ (n = 2,3,4) ca. + 0,4 %. Bei keinem der Pulverdiagramme wurden Aufspaltungen von Reflexen beobachtet, wie sie bei geringen Verzerrungen des kubischen Gitters zu erwarten wären.

BLASIUS (BLA-64) berichtet über ein analoges Beispiel: die Gitterparameter in der isotypen Reihe $Rb_2\left[IrBr_nCl_{6-n}\right]$, $0 \leq n \leq 6$ zeigen ebenfalls nur geringe Abweichungen vom Idealverhalten; die Volumina der mittleren Formen (n = 2,3,4) zeigen dort ein Abweichung von + 0,8 %.

5.1.5. Anwendungen in der Rückstoßchemie

Säulenchromatographische Trennungen der Anionen der Reihe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$, wie sie in Abschnitt 5.1.2. beschrieben wurden, können ohne weiteres im 50 - 100 mg-Maßstab durchgeführt werden. Solche Trennungen werden in der Rückstoßchemie vorteilhaft dann angewendet, wenn bei den Untersuchungen geringe spezifische Aktivitäten (z.B. Br-77 aus (γ, 2n)-Reaktionen) auftreten oder wenn das interessierende Nuklid vor der Messung radiochemisch abgetrennt werden muß (z.B. Abtrennung von Cl-36 als β-Strahler

von Re-Restaktivitäten in den Einzelfraktionen). In diesen Fällen wird die aktivierte Probe in einer schwefelsauren Lösung aufgelöst, die sämtliche zu erwartenden markierten Folgeprodukte in Trägermengen enthält.
Über die Trennung solcher Probelösungen wurde schon in Abschnitt 5.1.2. berichtet. Aus den sich anschließenden Aktivitätsmengen an den Einzelfraktionen (ggf. nach radiochemischer Aufarbeitung) ergibt sich die Produktverteilung der markierten Rückstoßprodukte. Aus der Abhängigkeit solcher Produktverteilungen von der Zusammensetzung des Mischkristalls, in dem die Kernreaktion ausgelöst wurde, ergeben sich Rückschlüsse über die Art der abgelaufenen Folgeprozesse der Kernreaktion.
Über folgende rückstoßchemische Untersuchungen, die erst durch die genannte Trennmethode möglich wurden, ist schon berichtet worden: Chemische Folgen der Kernreaktion Br-77(γ, 2n)Br-77 in K_2ReBr_6-K_2ReCl_6-Mischkristallen (MÜLLER und MARTIN (MÜL-76a, MÜL-76b)); chemische Folgen der Kernreaktion Cl-35(n,γ)Cl-36 in K_2ReBr_6-K_2ReCl_6-Mischkristallen (MÜLLER, DIEFALLAH und MARTIN (MÜL-77)).

5.2. Die Reihe der Gemischtligandkomplexe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$.

5.2.1. Zur Herstellung von Gemischen

ABBERGER und MÜLLER (ABB-73)(MÜL-73) fanden bei ihren Untersuchungen über die chemischen Folgen des Rhenium-Rückstoßes in $K_3Cl\left[ReF_6\right]$ Rückstoßprodukte, die sie auf Grund des elektrophoretischen Verhaltens als gemischte Chlorofluororhenate der Reihe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$, identifizierten; die abgestuften Wanderungsgeschwindigkeiten der fünf Formen in Tracermengen konnten lückenlos zwischen die der Endformen ReF_6^{2-} und $ReCl_6^{2-}$ eingefügt werden. Gemischte Chlorofluororhenate waren zum Zeitpunkt dieser Rückstoß-Untersuchungen nicht bekannt. Synthesen in wässrigen Lösungen analog zur Herstellung gemischter Bromochlorokomplexe (aus $ReCl_6^{2-}$ + HBr bzw. $ReBr_6^{2-}$ + HCl, siehe Abschnitt 5.1.) sind sehr erschwert durch das stark unterschiedliche Hydrolyse-Verhalten von ReF_6^{2-} und $ReCl_6^{2-}$ in wässrigen Lösungen. Die Bildung der Tracermengen gemischter Fluorochlororhenate im Festkörper durch Rückstoßreaktionen legte es nahe, die makroskopische Synthese ebenfalls durch Umsetzungen in festem Zustand zu untersuchen. Der oben genannte, indirekte Beweis für gemischte Chlorofluororhenate hätte dann durch den Vergleich mit dem ionophoretischen Verhalten makroskopischer Mengen

abgesichert werden können. Syntheseversuche durch zweitägiges Erhitzen annähernd äquimolarer Mischungen von K_2ReCl_6 und K_2ReF_6 auf 450°C im Vakuum waren erfolgreich (MÜL-73).

5.2.2. Säulenchromatographische Trennung

Die Reindarstellung einzelner Glieder der Reihe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$ erfolgte durch Elutionschromatographie an DEAE-Cellulose mit Schwefelsäure als Elutionsmittel. Für die Untersuchungen zur Bestimmung der Retentionswerte bei verschiedenen Konzentrationen von Schwefelsäure wurden jeweils ca. 10 mg der Probe in 1 ml verd. H_2SO_4 aufgelöst und injiziert, für präparative Zwecke konnte die Menge auf 50 - 100 mg erhöht werden. Weitere Einzelheiten sind im Anhang genannt.

Die Ergebnisse der Versuche sind durch die Chromatogramme in Abb. 39 und durch die Retentionskurven in den Abb. 40a und 40b dargestellt.

In allen Chromatogrammen wurden ReO_4^--Peaks identifiziert. Das Auftreten von ReO_4^- ist ohne weiteres verständlich, denn Hydrolyseprodukte von Re-Komplexen werden im allgemeinen leicht durch Luftsauerstoff zu ReO_4^- oxidiert. Die ReO_4^--Peaks wurden als "innerer Standard"

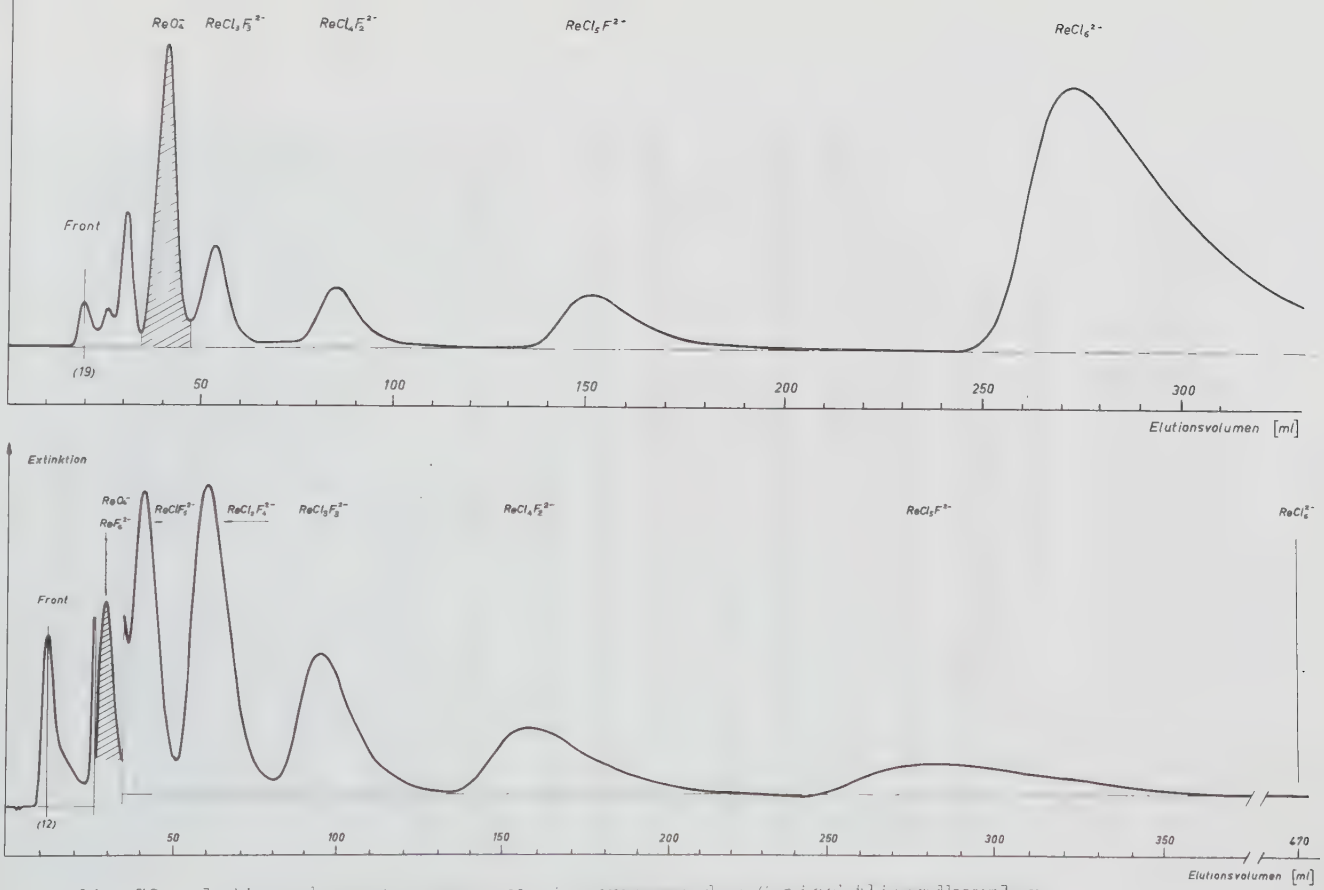


Abb. 39 Elutionschromatogramme von Trennungen der Gemischtligandkomplexe $[ReCl_nF_{6-n}]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$

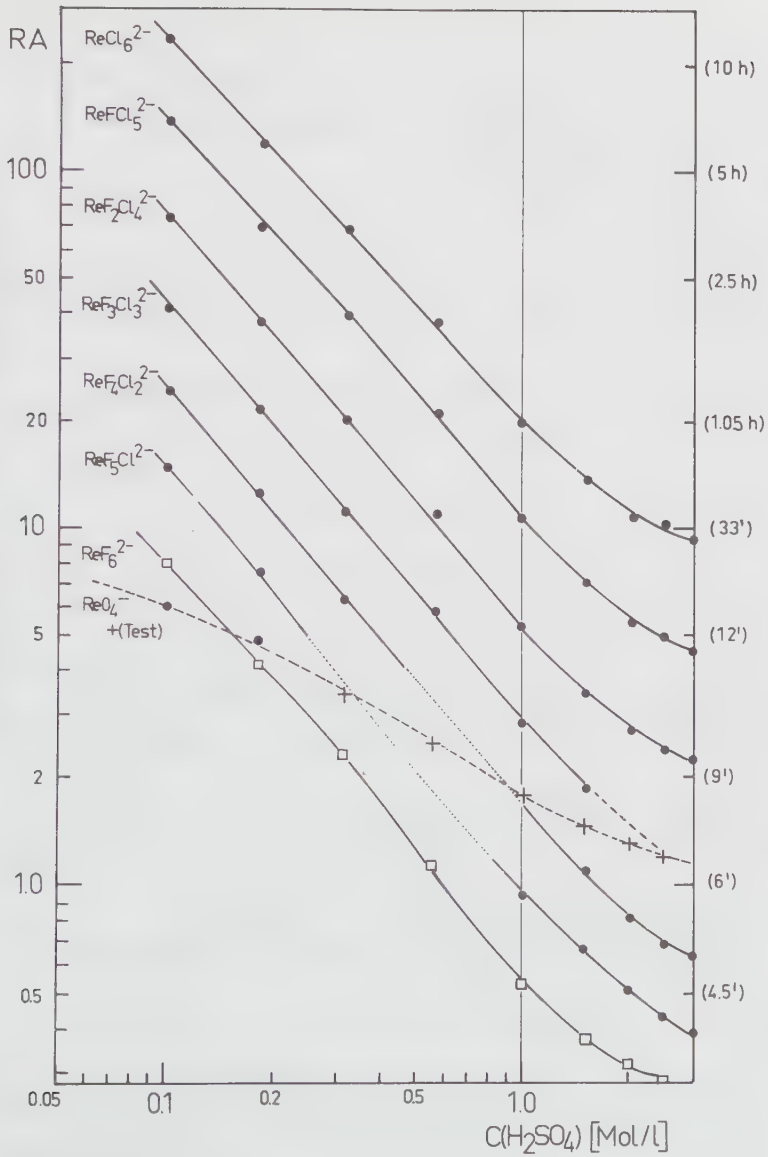


Abb. 40a: Retentionskurven der Gemischtligand-komplexe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$.

Ordinate rechts: Trennzeiten (Parameter: siehe Text)

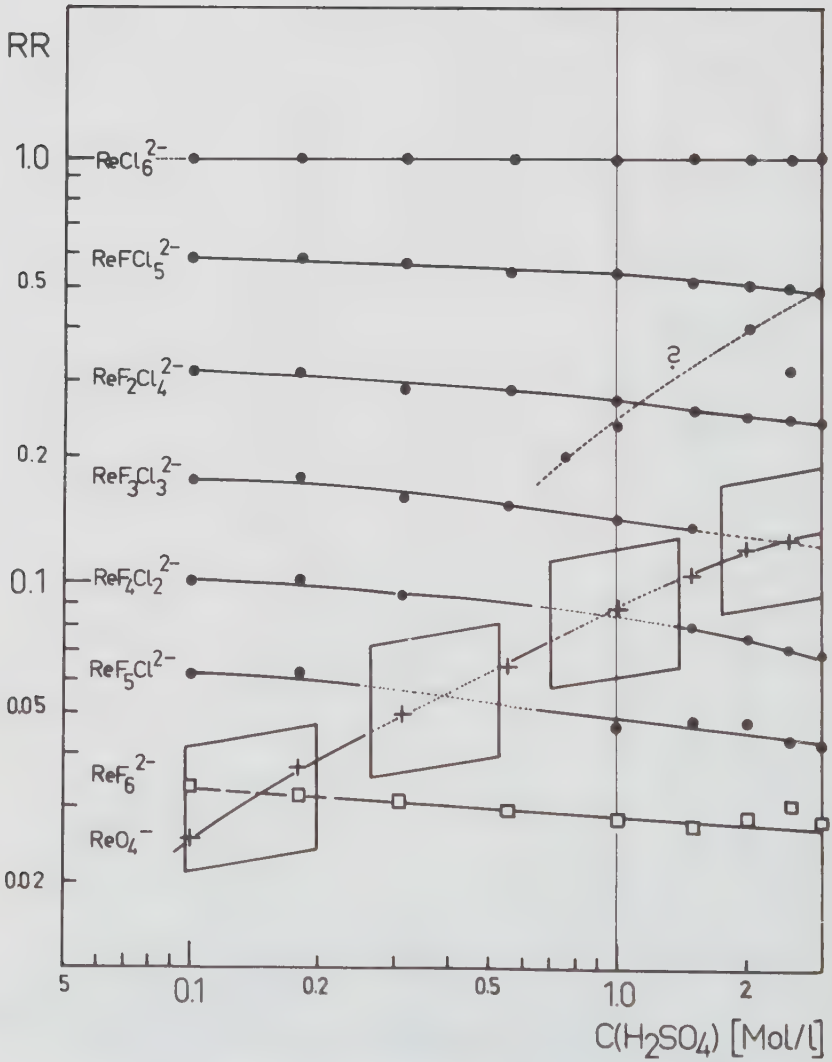


Abb. 40 b: Retentionskurven (relativ zu $ReCl_6^{2-}$) der Gemischtligandkomplexe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$

zur Bestimmung der Retentionswerte benutzt, sofern diese Peaks nicht erheblich mit einem der $\left[ReF_nCl_{6-n}\right]^{2-}$-Peaks überlapp solche Bereiche sind in der Abb. 40b durch rautenförmige Flächen symbolisiert. Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch die Aufnahme der Absorptionsspektren der entsprechenden Fraktionen (vgl. dazu Abschnitt 5.2.3.). In vielen Fällen war es auch möglich, beim Vergleich verschiedener Chromatogramme durch die relative Intensität der Peaks gegenüber dem ReO_4^-- oder $PeCl_6^{2-}$-Peak die Zuordnung abzusichern. Bei einem Teil der Versuche waren die Retention von ReO_4^- und $ReCl_6^{2-}$ durch parallele Untersuchungen an "gealterten" $ReCl_6^{2-}$-Lösungen (vgl. dazu Abschn. 3.2.4.) zusätzlich abgesichert. In der Abb. 40b sind im Bereich rechts oben einige Retentionswerte sehr schwacher Elutionspeaks eingetragen. Ein qualitativer Vergleich mit Abb. 12 b ergibt den Hinweis auf $\left[ReCl_5(H_2O)\right]^-$; das Problem dieser geringen Verunreinigung wurde nicht weiter untersucht.

Die Retentionskurven der gemischten Formen $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$, $0<n<6$, sind weitgehend parallel zu den Kurven von ReF_6^{2-} und $ReCl_6^{2-}$; die Abstände innerhalb der Kurvenschar sind annähernd konstant. Diese
deutlich in der Abb. 40b zu erkennen ist, hat die Beschreibung der Retentionswerte durch formale Parameter für F^-- und Cl^--Liganden angeregt; Näheres dazu in Abschnitt 6.2..

In der Abb. 40a sind am linken bzw. rechten Rand Trennzeiten eingetragen; sie beziehen sich auf Trennungen an Säulen mit einem inneren Volumen VI = 15 ml und einen Durchfluß von 5 ml/min. Trennzeiten bei abgeänderten Versuchsbedingungen können durch die obigen Angaben leicht abgeschätzt werden.

Die Retentionskurven der Abb. 40a erlauben es, für beliebige analytische oder präparative Problemstellungen geeignete Versuchsparameter wie Konzentration des Elutionsmittels und Wahl der Säulenhöhe festzulegen und Elutionsvolumina einzelner Substanzen vorauszuberechnen (vgl. hierzu Abschn. 3.3.2.).

Über die Herstellung gemischter Chlorofluorometallate $\left[MCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$; M = Os,Ir,Pt; $0 < n < 6$ durch Umsetzung der entsprechenden Hexachlorometallate K_2MCl_6 mit BrF_3 berichten PREETZ, PETROS und KÜHL (PRE-75), (PRE-76). Die anfallenden Gemische konnten mit Hilfe der Ionenphorese getrennt und qualitativ nachgewiesen werden.

5.2.3. Absorptionsspektren in Lösung

Über die Absorptionsspektren von $ReCl_6^{2-}$ und ReF_6^{2-} wurde schon in Abschnitt 5.1.3. berichtet. Die Spektren von $ReCl_6^{2-}$ und ReF_6^{2-} unterscheiden sich vor allem dadurch, daß die bandenreiche CT-Absorption von $ReCl_6^{2-}$

bei ~36 kK (~280 nm) mit hohen ε-Werten von 10^4 verschwindet und in diesem Bereich die breiten Banden von ReF_6^{2-} mit ε-Werten von ~10 bis ~100 beobachtet werden.

Es interessiert hier im besonderen, in welcher Weise sich die Spektren der Gemischtligandkomplexe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$; $0 < n < 6$ zwischen die stark unterschiedlichen Spektren der Randkomponenten einfügen. Molare Absorptionskoeffizienten wurden bisher nicht verläßlich genug bestimmt; im folgenden wird nur über relative Intensität und über die Lage der Banden berichtet. Die Spektren wurden mit einem GILFORD-Spektrometer 2430 registriert, die Referenzlösungen waren Schwefelsäure im Konzentrationsbereich zwischen 0,1 M bis 1 M H_2SO_4; unterschiedliche Spektrenformen wurden bei verschiedenen Konzentrationen von H_2SO_4 nicht beobachtet. Die Spektren sind in Abb. 41 dargestellt.

Die Ergebnisse können qualitativ wie folgt beschrieben werden. Beim schrittweisen Einbau von F^- in $ReCl_6^{2-}$ tritt an die Stelle des strukturierten CT-Bandensystems ein zunehmend intensitätsärmerer und flacherer Verlauf der Absorptionskurven unterhalb 43,5 kK (oberhalb 230 nm). Die Bandenlagen bleiben annähernd erhalten; bei $\left[ReCl_2F_4\right]^{2-}$ ist jedoch nur noch eine Bande, und diese als Schulter, bei 40 kV (250 nm) zu erkennen. Durch die relative Ab-

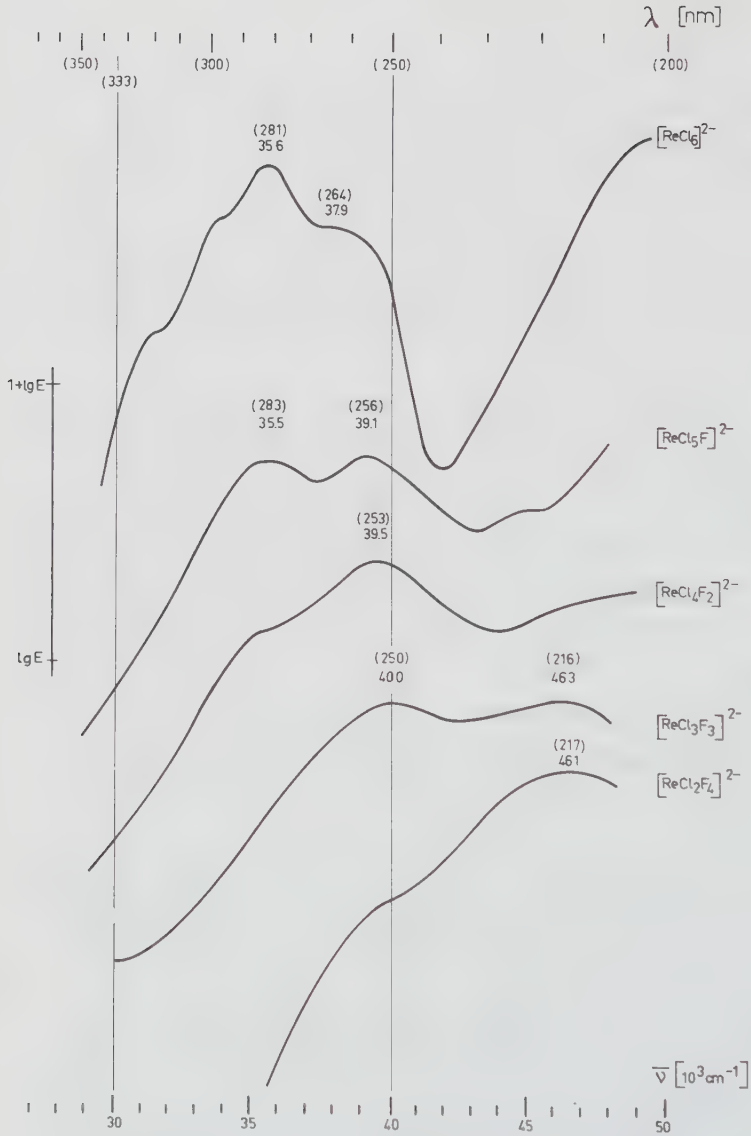


Abb. 41: Absorptionsspektren der Gemischtligand-komplexe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$; $2 \leq n \leq 6$.

nahme der Intensität der CT-Banden im Bereich von ~35 kK (~280 nm) tritt ein Absorptionsmaximum bei ~46,5 kK (~215 nm) zunehmend deutlich hervor.

Sichere Aussagen über die Absorptionsspektren von Re-Komplexen oberhalb 42 kK (unterhalb 240 nm) sind relativ schwierig zu gewinnen, da ein hydrolytischer Abbau mit nachfolgender Oxidation schon während der Messung zur Bildung von ReO_4^- führen kann, das in diesem Bereich relativ starke Absorption zeigt. Solche Störungen sind gerade dann besonders gravierend, wenn die untersuchte Substanz in diesem Bereich selbst eine relativ zu ReO_4^- geringe Absorption zeigt, was gerade für ReF_6^{2-} und damit nahe verwandte Verbindungen wie z.B. $[ReClF_5]^{2-}$ und $[ReCl_2F_4]^{2-}$ utri .

5.3. Die Reihe der Gemischtligandkomplexe $[ReBr_nF_{6-n}]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$.

5.3.1. Zur Herstellung

Im Laufe der im vorigen Abschnitt erwähnten Syntheseversuche im Gemischtligandsystem $[ReCl_nF_{6-n}]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$ wurden von MÜLLER (MÜL-75a) auch Feststoffreaktionen in Gemischen (z.B, K_2ReF_6-K_2ReBr_6) im Hinblick auf Synthesen

im Gemischtligandsystem $\left[ReBr_nF_{6-n}\right]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$ untersucht. Die Reaktionsgemische wurden jeweils ionophoretisch untersucht; bei einigen dieser Proben konnten nach der Entwicklung Substanzflecke in gleichmäßiger Abstufung zwischen den Flecken von $ReBr_6^{2-}$ und ReF_6^{2-} erkannt werden. Durch mehrtägiges Schütteln einer annähernd äquimolaren Mischung von K_2ReBr_6 und K_2ReF_6 in einer Kugelmühle wurden gute Ergebnisse erzielt. Für weitere Untersuchungen standen ca. 20 mg dieser Gemische zur Verfügung (MÜL-75a).

5.3.2. Säulenchromatographische Trennung

Das säulenchromatographische Verhalten der Komplexe der Reihe $\left[ReBr_nF_{6-n}\right]^{2-}$ sollte auf Grund der Ergebnisse in der Reihe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$ im voraus berechenbar sein, wenn man ebenfalls äquidistante Retentionskurven zwischen denen der Endformen $ReBr_6^{2-}$ und ReF_6^{2-} annimmt. Da in der Bromofluororeihe ebenfalls ReO_4^- als innerer Standard zu erwarten war, wurden die Retentionskurven der Abb. 40a bzw. 40b in Retentionskurven relativ zu ReO_4^- transformiert (Abb. 42, linkes Feld). Aus den Untersuchungen in Abschnitt 3 sind die Retentionskurven der reinen Hexahalogenokomplexe von Re(IV) ebenfalls bekannt.

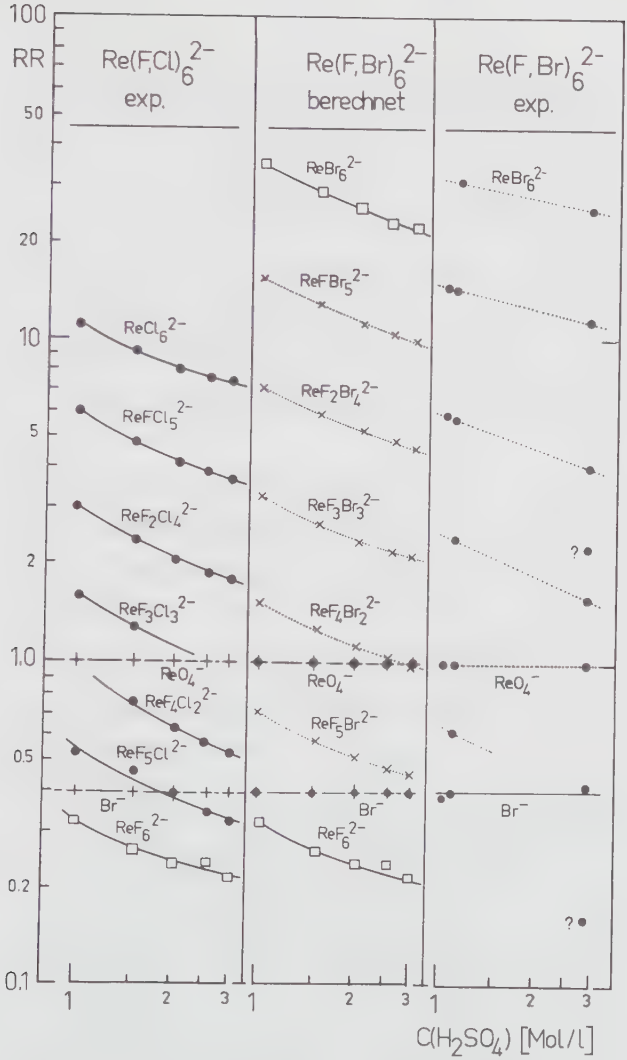


Abb. 42: Retentionskurven der Gemischtligand-komplexe $Re(Cl,F)_6^{2-}$ und $Re(Br,F)_6^{2-}$

In der Abb. 42 sind im mittleren Feld die berechneten Retentionskurven für die Reihe $\left[ReBr_nF_{6-n}\right]^{2-}$ als äquidistante Kurven zwischen den bekannten Kurven von $ReBr_6^{2-}$ und ReF_6^{2-} eingetragen; die zu ReO_4^- parallele Kurve von Br^- ist ebenfalls eingetragen. Die Retentionskurven von ReO_4^- und Br^- kreuzen die Retentionskurven von $\left[ReBr_2F_4\right]^{2-}$ und $\left[ReBrF_5\right]^{2-}$, was starke Überlappungen in diesem Bereich der Chromatogramme erwarten läßt.

Die experimentellen Bedingungen für die säulenchromatographischen Trennungen der Gemische der Kaliumsalze von $K_2Re(Br,F)_6$ sind im Anhang genannt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Abb. 42 im rechten Feld dargestellt. Die Verbindungslinien zwischen den Meßpunkten bei 1 M H_2SO_4 und 3 M H_2SO_4 sind durch die Intensitätsverhältnisse der Peaks abgesichert. Zumindest die Existenz der Formen $\left[ReBr_5F\right]^{2-}$, $\left[ReBr_4F_2\right]^{2-}$ und $\left[ReBr_3F_3\right]^{2-}$ scheint durch den Vergleich mit den Retentionskurven des mittleren Feldes der Abb. 42 bestätigt zu werden. Es sind jedoch weitere Untersuchungen hierüber notwendig wie z.B. Absorptionsspektren und Fällung als Salze. Hier sollte vor allem gezeigt werden, wie die Arbeitshypothese äquidistanter lgR-Werte von Gemischtligandkomplexen zur Charakterisierung bisher unbekannter Verbindungen angewendet werden kann.

5.4. Der zweikernige Komplex $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$

5.4.1. Vorbemerkungen

Bei der Auswahl der Verbindungen für die systematischen Untersuchungen, die in Abschn. 3 beschrieben sind, war ursprünglich geplant, auch Vertreter vierfach geladener Anionen zu untersuchen. Hierfür geeignet erschien der zweikernige Komplex $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$, der mehrfach beschrieben wurde und genügend abgesichert schien. Hier sind vor allem folgende Autoren und Arbeiten zu nennen: JEZOWSKA et a. (JEZ-53) über verfeinerte Herstellungsmethoden; MORROW (MOR-62) über die Strukturbestimmung von $K_4[Re_2OCl_{10}] \cdot 1\ H_2O$; Monographie von COLTON (COL-65) und von PEACOCK (PEA-66) über die Chemie von Rhenium und Technetium.

Widersprüchliche Angaben, Spekulationen und unvollständige Aussagen über Eigenschaften dieser Verbindung waren Anlaß für die Untersuchungen von HAUSEN (HAU-75). Er untersuchte verschiedene Herstellungsmethoden von $K_4[Re_2OCl_{10}] \cdot 1\ H_2O$, verfolgte UV-spektrographisch dessen Verhalten in sauren Lösungen sowie das hypothetische Gleichgewicht $[Re_2OCl_{10}]^{4-} \rightleftharpoons [Re(OH)Cl_5]^{2-}$ bei verschiedenen Temperaturen und untersuchte säulenchromatographisch die Hydrolyse von $ReCl_6^{2-}$ in saurer Lösung sowie das Verhalten von $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$.

Die Existenz von $\left[ReCl_5(H_2O)\right]^-$ in mineralsauren Lösungen wurde von HAUSEN bestätigt. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen von PREETZ und SCHÄTZEL (PRE-76) über das Gleichgewicht zwischen $\left[OsCl_5(H_2O)\right]^-$ und $\left[OsCl_5(OH)\right]^{2-}$ läßt sich abschätzen, daß der pK_s-Wert der analogen Verbindung $\left[ReCl_5(H_2O)\right]^-$ ebenfalls im Bereich von ~3 liegt, und das $\left[ReCl_5(OH)\right]^{2-}$ erst oberhalb von pH=3 in erheblichen Anteilen vorliegen kann.

Das Anion $\left[Re_2OCl_{10}\right]^{4-}$ schied als Referenzanion für die Ladung (-4) aus, da auch von HAUSEN keine eindeutige Klärung des chemischen Verhaltens in mineralsauren Lösungen erbracht werden konnte; jedoch war dies zugleich Anlaß für die nachfolgend beschriebenen säulenchromatographischen Untersuchungen.

5.4.2. Säulenchromatographische Untersuchungen

Bei der Säulenchromatographie von pulverröntgenographisch reinem $K_4\left[Re_2OCl_{10}\right] \cdot 1\ H_2O$ mit 1 M H_2SO_4 an DEAE-Cellulose fand HAUSEN als Hauptbestandteil zwei sehr nahe verwandte "Formen" von $\left[Re_2OCl_{10}\right]^{4-}$, deren UV-Spektren sich nicht signifikant unterschieden; daneben fand er geringe Mengen an $ReCl_6^{2-}$ und ReO_4^- sowie eine weitere Verbindung (X) mit einem Re/Cl-Verhältnis 1:5.

ei der Säulenchromatographie eines Hydrolysegemisches von $ReCl_6^{2-}$ (400 mg K_2ReCl_6 in 6 ml 1 M H_2SO_4, 1,5 h auf 92° C erwärmt) fand HAUSEN neben nicht umgesetztem $ReCl_6^{2-}$ und durch Oxidation entstandenem ReO_4^- eine dritte Verbindung, deren Retentionswert, Re:Cl-Verhältnis und Absorptionsspektrum (mit einem charakteristischen Maximum bei 270 nm) mit der oben genannten Verbindung (A) identisch war. Beiden Formen wurde der Komplex $\left[ReCl_5(H_2O)\right]^-$ zugeordnet.

Die chromatographischen Untersuchungen mit 1 M H_2SO_4 an dem oben genannten Präparat von HAUSEN wurden auf einen Konzentrationsbereich von 0,31 M bis 3 M H_2SO_4 ausgedehnt; experimentelle Einzelheiten sind im Anhang genannt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Abb. 43a und 43b dargestellt.

Die Retentionskurve von (A) = $ReCl_6^{2-}$, die von den Kurven der Formen (X1) / (X2) gekreuzt wird, ist durch die parallelen Untersuchungen an gemischten Hexafluororhenaten abgesichert. In den Chromatogrammen wurden neben den Formen (X1) / (X2), (A) = $ReCl_6^{2-}$, (B), (C) = ReO_4^- einige weitere jedoch meist sehr schwache Peaks gefunden, die nicht weiter untersucht wurden.

Die Retentionskurve von (B) in Abb. 43a hat eine Steigung von -0,4, die auf die Ladung (-1) hinweist (im Vergleich

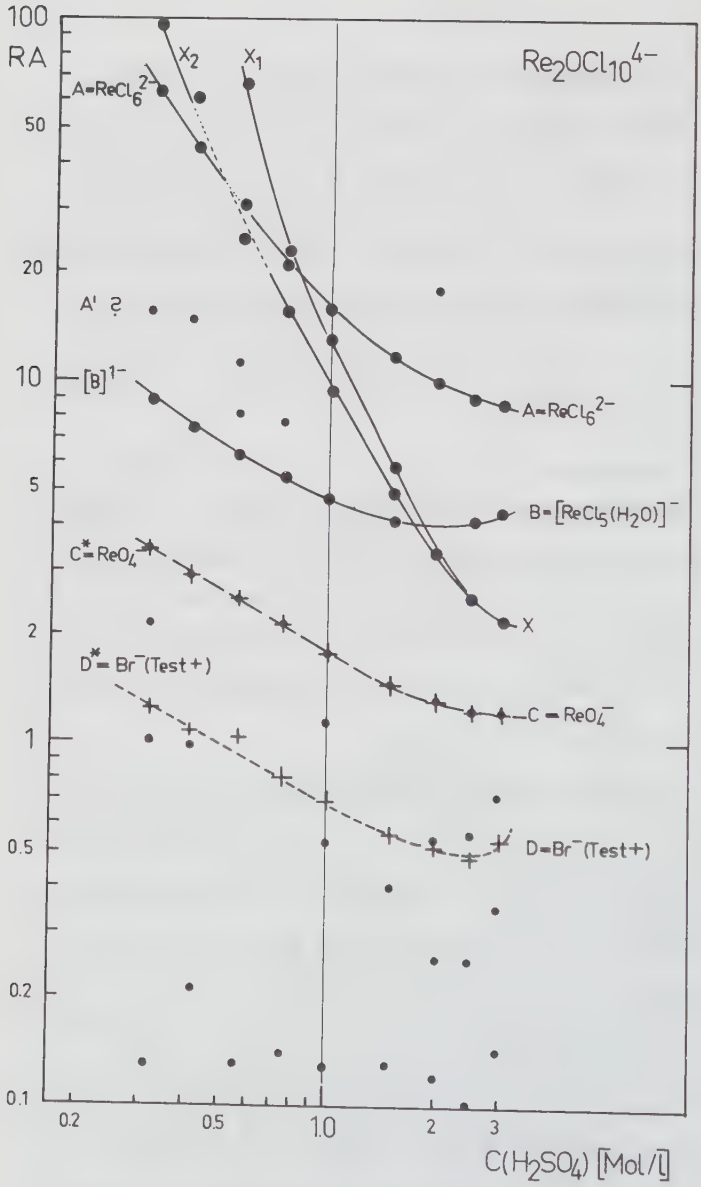


Abb. 43a: Retentionskurven im System $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$

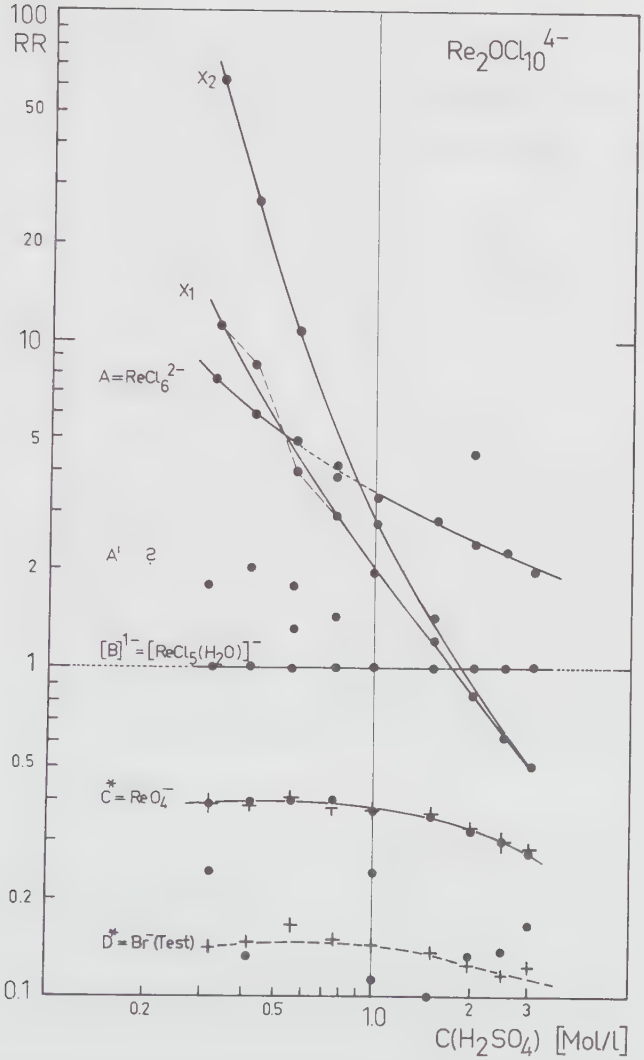


Abb. 43b: Retentionskurven im System $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$ (relativ zu $[ReCl_5(H_2O)]^-$)

mit den Retentionskurven von ReO_4^- und $ReCl_6^{2-}$). Die Steigung und der Retentionswert selbst stimmen mit den entsprechenden Werten für die Form (B) in den Untersuchungen an gealterten Lösungen (Abschnitt 3.2.4.) überein. Die Zuordnung (B) = $\left[ReCl_5(H_2O)\right]^-$ gilt weiterhin. Die Formen (X1) und (X2), die immer als Doppelpeak auftraten, konnten bisher nicht eindeutig charakterisiert werden. Als gesichert können für beide Verbindungen gelten: sehr ähnliche Absorptionsspektren mit Maxima bei ~330 nm und ~360 nm und unterschiedliche Intensität der Bande bei ~240 nm; Verhältnis Re : Cl = 1 : 5; negative Ladung (aus den Steigungen der Retentionskurven) deutlich größer als (-2), wobei die Zuordnung einer eindeutigen, ganzen Zahl nicht möglich ist, weil Retentionskurven analoger hochgeladener Verbindungen nicht bekannt sind.

Auffallend in den Chromatogrammen war folgende Beobachtung: unterhalb 1,5 M H_2SO_4 ist die Retention von (X1)/(X2) größer als die Retention von B = $\left[ReCl_5(H_2O)\right]^-$ und die Basislinie des Chromatogramm geht zwischen (X1)/(X2) und (B) nicht auf Null zurück; oberhalb von 2 M H_2SO_4 ist die Retention von (X1)/(X2), deren Peaks nicht mehr getrennt sind, kleiner als die Retention von (B) = $\left[ReCl_5(H_2O)\right]^-$ und die Basislinie geht vor und nach dem $\left[ReCl_5(H_2O)\right]^-$-Peak auf Null zurück. Dieses Verhalten kann

erklärt werden, wenn man annimmt, daß (X1) und/oder (X2) auf der Säule durch eine Reaktion in die schneller wandernde Verbindung (B) = $[ReCl_5(H_2O)]^-$ übergeht. Dabei geht die Elutionsbande des ursprünglich in der Probelösung schon vorhandenen $[ReCl_5(H_2O)]^-$ nicht auf Null zurück, sondern bleibt durch die fortwährende Nachbildung auf der Säule deutlich über Null.

Bei den systematischen Untersuchungen der Hexachloro- und Hexabromometallate (vgl. dazu Abschn. 3.2.4. und 3.2.5.) wurden vergleichbare Verhältnisse zwischen den Peaks $[IrCl_6]^{2-}$ und $[IrCl_5(H_2O)]^-$ sowie $IrBr_6^{2-}$ und $[IrBr_5(H_2O)]^-$ gefunden; hier gehen die Basislinien ebenfalls nicht auf Null zurück durch die fortdauernde Nachbildung der Pentahalogenaquokomplexe. Bei den entsprechenden Os- und Re-Komplexen wurde Ähnliches nicht beobachtet. Alle diese Angaben beziehen sich auf Trennungen bei Raumtemperatur.

Die Zusammenhänge konnten bisher nicht eindeutig geklärt werden; Annahmen über die Existenz einer sich von $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$ ableitenden Verbindung wie z.B. eine protonierte Form $[Re_2(OH)Cl_{10}]^{3-}$ und über das Gleichgewicht mit $[ReCl_5(H_2O)]^-$ bleiben solange Spekulation, wie die chromatographische Trennung des Doppelpeaks (X1)/(X2) nicht möglich ist; erst dann wird auch die Bestimmung der Ladung dieser Verbindungen über die Steigung deren Retentionskurven besser möglich sein.

5.5. Das Synthesegemisch $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$.

5.5.1. Vorbemerkungen

Bei den Untersuchungen über die Hydrolyse von $OsCl_6^{2-}$ in schwefelsaurer Lösung fand SCHEIBLE (SCH-78) bei den chromatographischen Untersuchungen eine Fraktion, die er vor allem durch den Vergleich mit $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$ (vgl. dazu Abschn. 5.4.) als $Os_2OCl_{10}^{4-}$ ansprach. Zur Absicherung dieser Vermutung stellte er den Komplex $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$ nach der Vorschrift von DWYER und HOGARTH (DWY-50) her: Reduktion von OsO_4 durch Reduktion mit Fe(II) in salzsaurer Lösung. Andere Arbeiten z.B. über magnetische Eigenschaften und Absorptionsspektren waren ebenfalls an Substanzen durchgeführt worden, die nach dieser Vorschrift erhalten wurden: MIANO und GARNER (MIA-65), JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA et al. (JEZ-66), GRIFFITH (GRI-69).

Die Zuordnung der Hauptkomponente $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$ des Synthesegemischs zu der oben genannten Fraktion des Hydrolysegemisches wurde durch vergleichende chromatographische Untersuchungen von SCHEIBLE bestätigt.

zusätzlich fanden sich in der Syntheselösung für $\left[Os_2OCl_{10}\right]^{4-}$ mehr als zehn Verbindungen, die nur zum Teil mit Verbindungen aus dem Hydrolysegemisch von $OsCl_6^{2-}$ identisch waren.

Auch TEBBE und SCHNERING (TEB-73) berichten davon, daß in Lösungen zur Synthese von $\left[Os_2OCl_{10}\right]^{4-}$ mehrere Spezies nebeneinander vorliegen.

5.5.2. Säulenchromatographische Untersuchungen

Durch säulenchromatographische Untersuchungen des Synthesegemischs über einen weiten Konzentrationsbereich konnte dessen Zusammensetzung zumindest teilweise aufgeklärt werden. Über Einzelheiten der experimentellen Durchführung wird im Anhang berichtet. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 44a gezeigt. Im Konzentrationsbereich oberhalb 1 M H_2SO_4 wurden die Untersuchungen mit einer längeren Säule wiederholt; die dadurch verbesserte Auflösung des schraffierten Bereichs der Abb. 44a ist in Abb. 44b dargestellt. In beiden Abbildungen sind die Retentionskurven relativ zu $\left[OsCl_5(H_2O)\right]^-$ aufgetragen. Diese Verbindung war auf der Trennsäule meist deutlich als zitronengelbe Zone zu erkennen, die meisten anderen Zonen waren wenig charakteristisch olivgelb gefärbt.

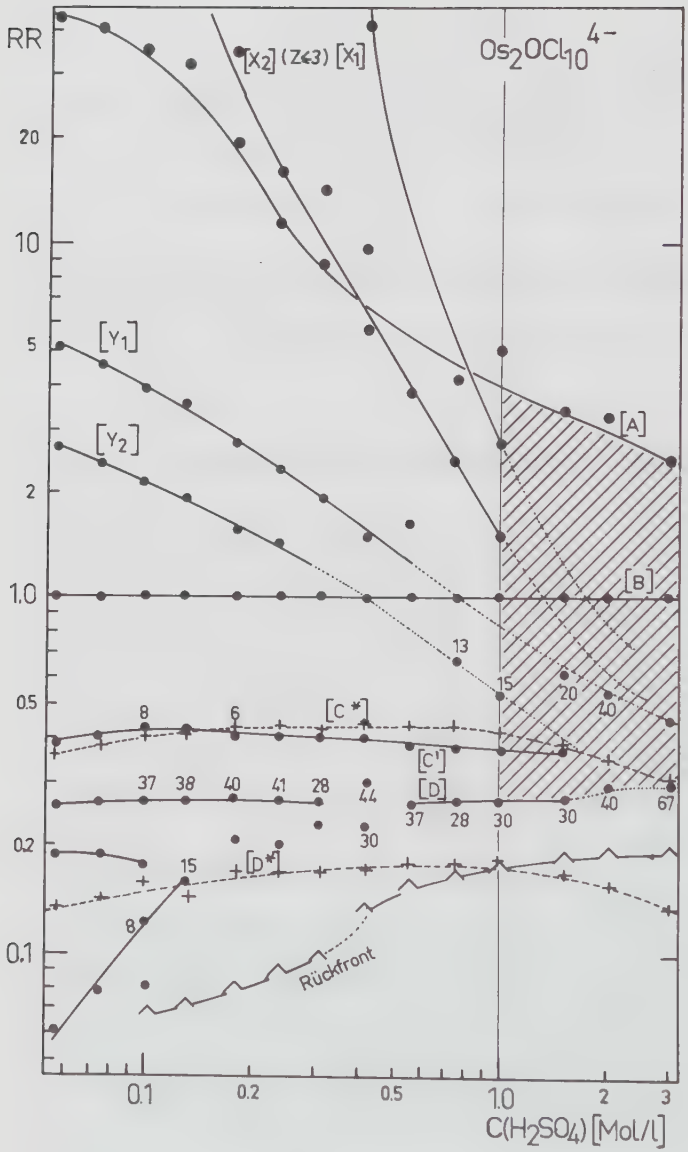


Abb. 44a: Retentionskurven im System $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$ (relativ zu $[OsCl_5(H_2O)]^-$)

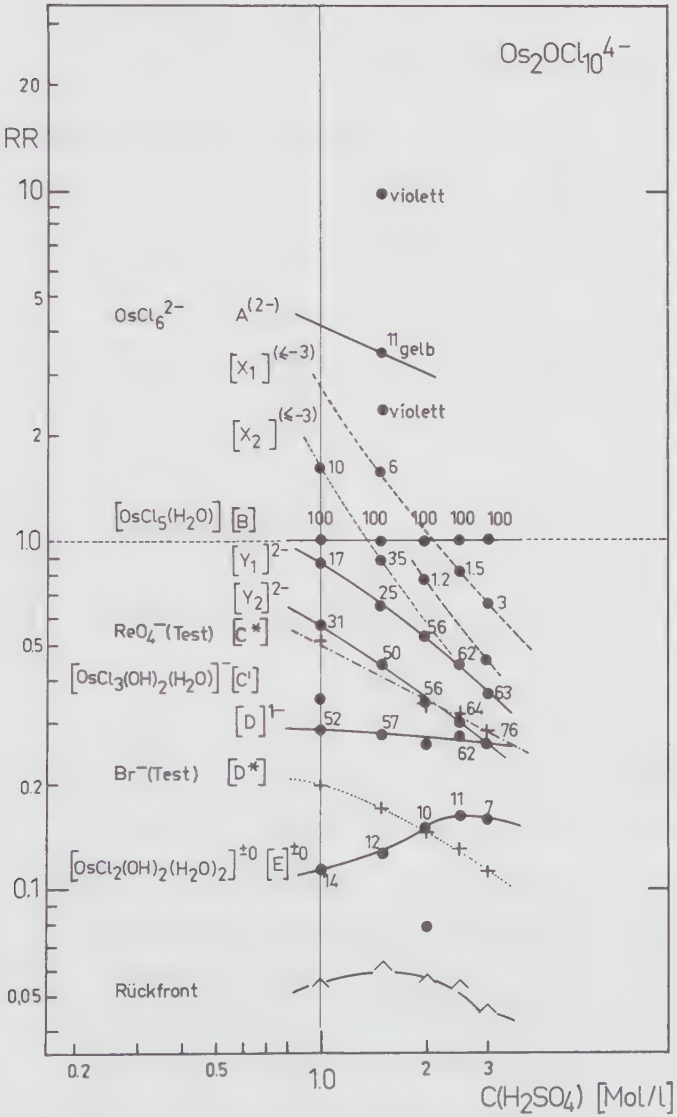


Abb. 44b: Retentionskurven im System $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$ (relativ zu $[OsCl_5(H_2O)]^-$); (Ausschnitt)

Die Zuordnung definierter Anionen zu den Formen $(X2)^-$, $(Y1)^{2-}$, $(YII)^{2-}$ in Abb. 44a und zu den Formen $(C)^-$, $(D)^-$, $(E)^{\pm o}$ in Abb. 44b ist in den entsprechenden Untersuchungen von SCHEIBLE (SCH-78) detailliert beschrieben; sie ist auf Grund der Bestimmungen der Os : Cl -Verhältnisse, Vergleiche von Absorptionsspektren und Retentionswerten und durch Diskussion der Auswirkungen intramolekularer und intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen in sich geschlossen.

Die Rückfront eines relativ schnell wandernden, intensiven Peaks ist den Abb. 44a und 44b ebenfalls eingetragen. Es handelt sich um den Peak der bei der Reduktion von OsO_4 verwendeten bzw. entstehenden Fe(II)- und Fe(III)-Kationen.

In den Abb. 44a und 44b sind neben einem Teil der Meßpunkte Zahlen eingetragen, sie geben die relativen Peakhöhen gegenüber dem $\left[OsCl_5(H_2O)\right]^-$ -Peak an. Diese Zahlen sind nur ein relativ grobes Maß für relative Intensitätsverhältnisse. An Hand dieser Zahlen lassen sich Retentionskurven in ihrem Verlauf auch dann weiter verfolgen, wenn sie mit anderen überlappen. Folgende kritische Konzentrationsbereiche einzelner Retentionskurven sind zu nennen: in Abb. 44a die Form (D) im Bereich von

ca. 0,3 M, in Abb. 44b die Form (X2) im Bereich oberhalb 1 M, die Form (Y1) oberhalb 2 M H_2SO_4, die Formen (Y2) und (D) oberhalb 2,5 M H_2SO_4.

In der Abb. 44a ist der Bereich oberhalb des Referenzions $\left[OsCl_5(H_2O)\right]^-$ weitgehend analog dem entsprechenden Bereich der Abb. 43b des $\left[Re_2OCl_{10}\right]^{4-}$ -Systems: hier verlaufen die Retentionskurven der nahe verwandten Anionen (X1)/(X2) mit Ladungen $z \leq -3$ und von (A) = $OsCl_6^{2-}$. Die relativ starke Krümmung der Retentionskurve von $OsCl_6^{2-}$ rührt wahrscheinlich daher, daß die Retentionswerte bei geringer H_2SO_4-Konzentration nur ungenau bestimmt werden konnten.

Zusätzlich treten die Formen (Y1) und (Y2) auf; deren Ladung (-2) ergibt sich aus der Steigung von -0,5 gegenüber $\left[OsCl_5(H_2O)\right]^{1-}$. Der Verlauf der Retentionskurven oberhalb 0,4 M H_2SO_4 in Abb. 44a ist unsicher, jedoch ist in Abb. 44b der Verlauf oberhalb 1 M H_2SO_4 wieder deutlich zu erkennen.

In der Abb. 44a sind im Bereich unterhalb des Referenzions $\left[OsCl_5(H_2O)\right]^-$ deutlich die beiden annähernd horizontalen Retentionskurven der Formen (C) und (D) zu erkennen; daraus ergibt sich für beide Formen die Ladung (-1).

In den Abb. 44a und 44b ist im Konzentrationsbereich oberhalb 1,5 M H_2SO_4 zu sehen, daß die Steigung der Retentionskurven von (C*) = ReO_4^- und (D*) = Br^- der Testlösung, deren Trennung jeweils voranging, gegenüber $\left[OsCl_5(H_2O)\right]^-$ deutlich vom Sollwert 0 abweichen. Die Kurven von ReO_4^- und Br^- sind weiterhin parallel. Diese auch in anderen Systeme beobachtete Abweichung konnte jedoch bisher nicht aufgeklärt werden, beeinflußt jedoch die qualitativen Aussagen über Steigungen und Ladungen nicht, wenn jeweils nahe beieinanderliegende Retentionskurven verglichen werden. Dies wird am Beispiel der Retentionskurve von (E) in Abb. 44b deutlich gemacht: deren Steigung wird mit der der relativ nahen Retentionskurve von (D*) = Br^- verglichen; daraus ergibt sich für (E) die Ladung (± 0).

Auf weitere Meßpunkte in den beiden Abb. wird nicht eingegangen, da deren Werte meist aus nur schwachen Peaks abgeleitet wurden und meist auch nicht über einen größeren Konzentrationsbereich verfolgt werden konnten.
Wie die Darstellungen in diesem Abschnitt zeigen, gestattet die Kenntnis der Retentionskurven der Verbindungen eines Gemisches, optimale chromatographische Parameter für die Isolierung einzelner Formen in hoher Reinheit zu wählen; andererseits ergeben sich aus der Bestimmung der Ionenladungen über die Steigung der Retentionskurven wertvolle Ergänzungen anderer Methoden zur Charakterisierung einzelner Formen komplexer Gemische.

5.6. Das Hydrolysegemisch von $OsBr_6^{2-}$

5.6.1. Vorbemerkungen

Im Zusammenhang mit den ausführlichen Untersuchungen von SCHEIBLE (SCH-78) über die bei der Hydrolyse von $OsBr_6^{2-}$ in Schwefelsäurelösung gebildeten Formen wurde das chromatographische Verhalten der Hydrolyseformen in einem größeren Konzentrationsbereich untersucht. Es war zu erwarten, daß aus den Steigungen der Retentionskurven die Ionenladungen der anionischen Hydrolyseformen bestimmt werden kann.

5.6.2. Säulenchromatographische Untersuchungen

Die Hydrolyselösung wurde durch einstündiges Erwärmen einer gesättigten Lösung von K_2OsBr_6 in 1 M H_2SO_4 auf 70° C erhalten. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 45 dargestellt. Die darin angegebenen Zuordnungen ergeben sich wie folgt: (A) = $\left[OsBr_6\right]^{2-}$ ist Ausgangsform; (B) = $\left[OsBr_5(H_2O)\right]^-$ gilt schon seit den in Abschn. 3.2.5. beschriebenen Versuchen als gesichert und wurde von SCHEIBLE bestätigt; die Zuordnungen für (C), (D), (E) wurden aus den Ergebnissen von SCHEIBLE übernommen, die aus ionophoretischen Untersuchungen, Vergleichen der Absorptionsspektren, den

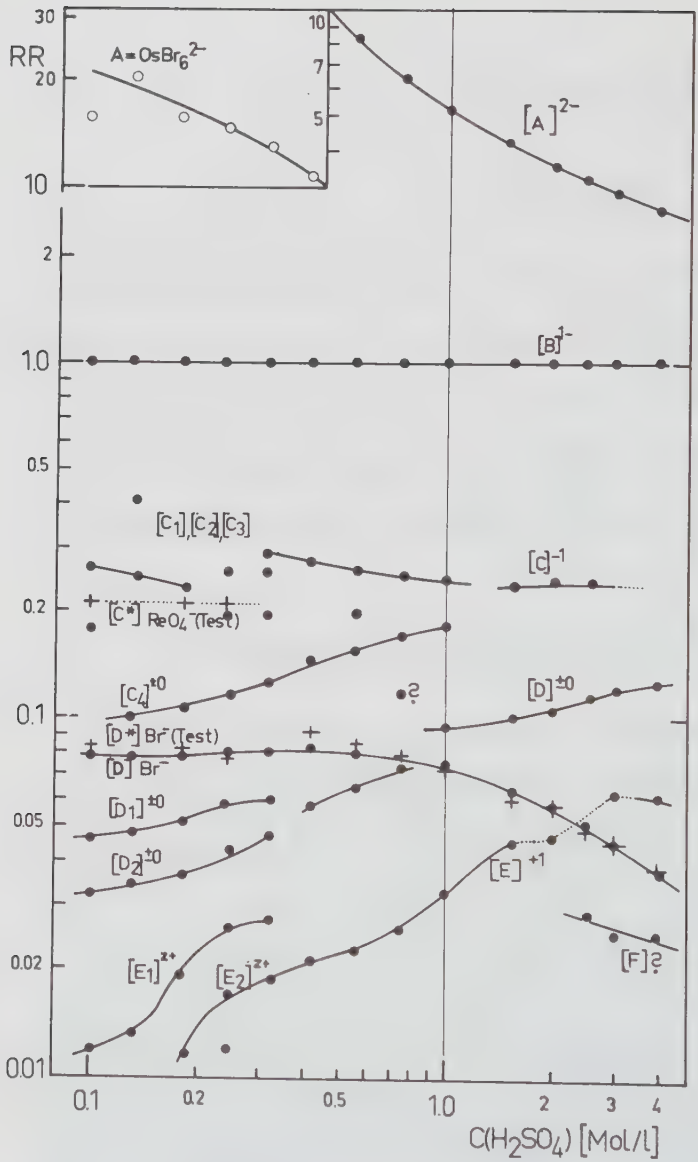


Abb. 45: Retentionskurven von Verbindungen des Hydrolysegemisches von $OsBr_6^{2-}$ (relativ zu $\left[OsBr_5(H_2O)\right]^-$)

Bestimmungen des Os : Br - Verhältnisses und Betrachtungen über die Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen abgeleitet sind; die Zuordnung für (C 4) wird in diesem Abschnitt weiter unten erläutert.

SCHEIBLE hatte das Hydrolysegemisch an DEAE-Cellulose mit 1 M H_2SO_4 aufgetrennt; durch Variation der Säulenlänge gelang ihm die Auftrennung und Isolierung der einzelnen Formen in ausreichenden Mengen. Seine Trennungen entsprechen einem senkrechten Schnitt durch die Abb. 45 bei 1 M H_2SO_4. Der Verlauf der Retentionskurven im Konzentrationsbereich oberhalb 1 M H_2SO_4 ist weitgehend übersichtlich, nur die Retentionskurven von (D*) = Br^- und von (E) schneiden sich bei ca. 2,5 M.

Aus dem horizontalen Verlauf der Retentionskurve von (C) parallel zu (B) = $\left[OsBr_5(H_2O)\right]^-$ ergibt sich die Ladung (-1). Die Retentionskurve von (D) liegt näher bei (D*) = Br^- als bei (B), die Steigung von (D) wird deshalb mit der von (D*) verglichen, was die Ladung ±0 ergibt: dieses Ergebnis ist durch die ionophoretischen Untersuchungen von SCHEIBLE abgesichert. Die Steigung der Retentionskurve von (E) ist etwas steiler als die von (D); die Zuordnung der Ladungen (±0) oder (+1) kann durch diese Versuche nicht geklärt werden; die ionophoretische Untersuchung ergab jedoch (+ 1).

Auffallend ist, daß bei Trennungen mit Schwefelsäure im Konzentrationsbereich unterhalb 1 M eine Fülle von Fraktionen auftritt; deren Beziehungen zu den oberhalb 1 M gefundenen Formen sind unsicher. Der Form (C) entsprechen die Formen (C 1), (C 2), (C 3), die nicht durch Retentionskurven verbunden sind, da die Peaks relativ schwach und einander nicht zuzuordnen waren. Die Retentionskurve von (C 4) hat eine Steigung, deren Wert von ~ - 0,5 im Vergleich zu den Kurven von (B) = $\left[OsBr_5(H_2O)\right]^-$ und (D*) = Br^- für (C 4) die Ladung (±0) ergibt. Auffallend erschien, daß die Retentionskurve annähernd durch Spiegelung der Retentionskurve von (A) = $\left[OsBr_6\right]^{2-}$ an der Horizontalen von (B) = $\left[OsBr_5(H_2O)\right]^-$ erzeugt werden kann. Ein analoges Verhalten zeigt die Reihe $\left[RhCl_6\right]^{3-}$ - $\left[RhCl_5(H_2O)\right]^{2-}$ - $\left[RhCl_4(H_2O)_2\right]^-$, vgl. dazu Abb. 24c. Dies läßt auf eine zumindest formale Ähnlichkeit und damit auf eine homologe Reihe (A) - (B) - (C4) schließen. Aus den im Abschnitt 6.2. beschriebenen Parametern für Zentralatome und Liganden ist der Wert der relativen Retention von (C 4) = $\left[OsBr_4(H_2O)_2\right]^{\pm 0}$ nach Gl. (69) zu berechnen:

$$\lg RR\left\{\left[OsBr_4(H_2O)_2\right],\left[OsBr_5(H_2O)\right]^-\right\} = \frac{W\ (Os)}{W\ (Re)} * \left[W(H_2O) - W\ (Br)\right]$$

$$= 0{,}97 * \left[-0{,}28 - 0{,}45\right]$$

$$= -0{,}71 \pm 0{,}05$$

Dieser Wert stimmt mit dem experimentellen Wert von (- 0,74) innerhalb der Fehlergrenzen überein. Diese Argumente sprechen für die Zuordnung (C 4) = $\left[OsBr_4(H_2O)_2\right]^{\pm 0}$.

Ob die Retentionskurve von (C 4) oberhalb 1 M H_2SO_4 mit der Retentionskurve von (C) überlappt oder ob der zweikernige Komplex (C) unterhalb 1 M H_2SO_4 teilweise in (C 4) übergeht, konnte bisher nicht geklärt werden.

Über die Säurehydrolyse von Hexabromoosmat(IV) $OsBr_6^{2-}$ und die Trennung der entstehenden Formen an DEAE-Ionenaustauschern hat MÜLLER (MÜL-75b) auf der Chemiedozententagung 1975 in Düsseldorf bereits kurz berichtet.

5.7. Diskussion

5.7.1. Trennmethoden

Die Beispiele der in den Abschnitten 5.1. bis 5.6. beschriebenen Versuche zeigen, daß DEAE-Cellulose unter Verwendung von Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration als Anionenaustauscher vielseitig einsetzbar ist. Die Trennung verschiedener Reihen verwandter Verbindungen wird beschrieben: gemischte Hexahalogenorhenate (IV)

$\left[ReX_nY_{6-n}\right]^{2-}$; $(X \neq Y = F, Cl, Br)$ sowie gemischte ein- und zweikernige Halogenohydroxoaquokomplexe von Re und Os. Die Trennmethode kann sowohl für analytische als auch präparative Zwecke eingesetzt werden. Die allermeist benutzte Größenordnung der eingesetzten Proben lag bei 1 - 100 mg. Die Mengen können wie bei anderen säulenchromatographischen Trennungen über die angegebene Größenordnung hinaus variiert werden. Bei Verringerung der Mengen muß jedoch die Detektion empfindlicher gestaltet werden (z.B. Messung der Radioaktivität markierter Verbindungen), bei Vergrößerung der Mengen muß die Geometrie der Trennsäule der Menge angepaßt werden.

Eine weitere Methode zur Trennung von Hexahalogenometallaten und verwandten Verbindungen im 100 mg-Maßstab ist die von PREETZ und BLASIUS entwickelte und für viele Trennprobleme angewandte Gegenstromionophorese (vgl. dazu z.B. (BLA-64)).

In der Abb. 46 sind für die ausgewählte Konzentration von 1 M H_2SO_4 die Retentionswerte der gemischten Halogenorhenate und einiger ausgewählter Hydrolyseprodukte von Halogenometallaten zusammenfassend dargestellt. Die Kenntnis der Retentionskurven der Verbindungen eines Gemisches gestattet es, optimale Parameter der chromatographischen Trennung für die Isolierung einzelner Formen in hoher Reinheit auszuwählen.

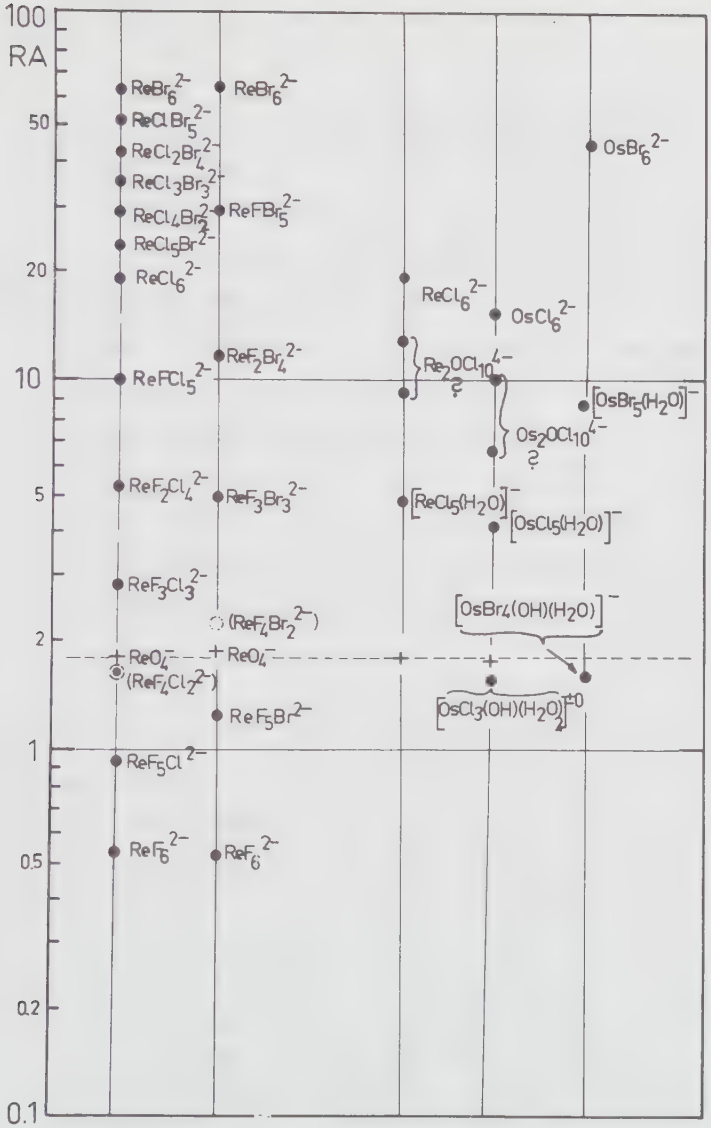


Abb. 46: Graphische Übersicht von Retentionswerten

C (H_2SO_4) = 1 Mol/l

5.7.2. Methoden zur Ladungsbestimmung

Die Kenntnis der Retentionskurven gestattet, die Ladung der aufgetrennten Ionen zu bestimmen. Besonders bei der Diskussion der säulenchromatographischen Trennungen des Synthesegemisches von $Os_2OCl_{10}^{4-}$ (Abschn. 5.5.) und des Hydrolysegemisches von $OsBr_6^{2-}$ (Abschn. 5.6.) konnte gezeigt werden, daß die empirisch gefundene und theoretisch abgesicherte Beziehung zwischen der Steigung von Retentionskurven und der Ladung des eluierten Ions (vgl. dazu Abschn. 4.) auch praktisch anwendbar ist und die Ladungsbestimmung auch in solchen Fällen ermöglicht, wo andere Methoden nicht angewendet werden können.

Die klassische Methode zur Bestimmung von Ionenladungen durch die Beobachtung des elektrophoretischen Wanderungsverhaltens von Ionen (Richtung entsprechend dem Ladungssinn; Beweglichkeit direkt proportional zur Ladung, umgekehrt proportional zur Größe und zur Wurzel aus der Masse) konnte beispielsweise beim $Os_2OCl_{10}^{4-}$-Synthesegemisch nur mit geringem Erfolg eingesetzt werden, da die Wanderung der meisten Verbindungen nicht beobachtet werden konnte, da sie nur schwach gefärbt waren.

Die Methode der Fällung von Verbindungen mit nachfolgender analytischer Bestimmung der Zusammensetzung versagt in den Fällen, wo kein geeignetes Gegenion zur Fällung bekannt ist, und dies gilt für alle Hydrolyseprodukte der Hexachloro- und Hexabromometallate. Keine dieser Verbindungen konnte bisher in fester Form isoliert werden, wie auch PREETZ bei seinen Versuchen zur Gefriertrocknung solcher Salze gezeigt hat (PRE-76).

Die Methode von CADY und CONNICK (CAD-57) zur Ladungsbestimmung über die Bestimmung des Gleichgewichtskoeffizienten bei verschiedenen Konzentrationen des austauschbaren Ions setzt voraus, daß nur eine Verbindung vorliegt; diese Methode ist also für Gemische nicht geeignet, sondern immer erst dann einsetzbar, wenn mit Hilfe anderer Methoden Gemische aufgetrennt wurden.

Die andere Methode von CADY und CONNICK (CAD-57), welche es erlaubt, über die Austauscherkapazität und Verdrängungschromatographie die Ladung pro Zentralatom ein- und mehrkerniger Verbindungen zu bestimmen, setzt voraus, daß ein Ion eingesetzt werden kann, welches stärker adsorbiert wird als das zu bestimmende Ion (z.B. nach CADY: Ce^{3+} verdrängt $RuCl^{2+}$ und $RuCl_2^{+}$). Diese Methode wurde als Säulenmethode schon früher von EVEREST und SALOMON (EVE-54) und (EVE-55) zur Bestimmung und Chrakterisierung

von Oligogermanaten benutzt. Diese Methode wurde bisher nicht eingesetzt, da bisher kein Anion mit hoher Ladung bekannt ist, welches zur Verdrängung anionischer Hydrolyseprodukten geeignet ist und zugleich leicht rein herstellbar und auch chemisch inert ist.

6. BEZIEHUNGEN ZWISCHEN RETENTION UND STRUKTUR

6.1. Experimentelle Ergebnisse

In der Abb. 26 und Abb. 46 sind die Retentionswerte aller untersuchten Verbindungen bei einer ausgewählten Konzentration dargestellt. Neben den stark ausgeprägten Unterschieden zwischen relativ schwach adsorbierten Verbindungen wie z.B. ReF_6^{2-} und Verbindungen mit hohen Retentionswerten wie z.B. $ReBr_6^{2-}$ sind bei den Gemischtligandkomplexen gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen der stufenweisen Ligandensubstitution und den abgestuften Retentionswerten zu erkennen.

Die abgestuften Retentionswerte der Gemischtligandkomplexe der Reihe $[ReBr_nCl_{6-n}]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$ (siehe dazu Abschn. 5.1.), der Reihe $[ReCl_nF_{6-n}]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$ (siehe dazu Abschn. 5.2.) und unter Vorbehalt auch der noch unvollständigen Reihe $[ReBr_nF_{6-n}]^{2-}$, $n = 3,4,5$ (siehe Abschn. 5.3.) legten es nahe zu prüfen, ob die Retentionswerte dieser Komplexe aus den Retentionswerten der Komplexe ReF_6^{2-}, $ReCl_6^{2-}$ und $ReBr_6^{2-}$ berechenbar sind oder gar durch dimensionslose Parameter für Zentralatom und Liganden beschreibbar sind.

Ähnliche Überlegungen wurden auch für die Reihe der Hexachlorometallate MCl_6^{2-}, M = Re, Os, Ir, Pt (Abschn. 3.2.4.) und der Hexabromometallate MBr_6^{2-}, M = Re, Os, Ir (Abschn. 3.2.5.) angestellt. Auf die Verbindungsklasse der Penta-

halogenoaquometallate $\left[ML_5(H_2O)\right]^-$, M = Re, Os, Ir und L = Cl, Br müßte solch eine formale Beschreibung der Retention ebenfalls anwendbar sein, denn die relative Retention gegenüber den Hexahalogenometallaten $\left[ML_6\right]^{2-}$ ist ungefähr proportional den Retentionswerten RA von $\left[ML_6\right]^{2-}$ (d.h. relativ große Unterschiede der RR-Werte zwischen den Gruppen $\left[MCl_5(H_2O)\right]^-$ und $\left[MBr_5(H_2O)\right]^-$ und geringe Unterschiede innerhalb den Gruppen $\left[MX_5(H_2O)\right]^-$, M = Re, Os, Ir); vgl. dazu Abb. 25 in Abschnitt 3.2.6.

Alle in diesem Abschnitt genannten Hexahalogenometallate haben sehr ähnliche Ionenradien: MF_6^{2-} : 330 pm, MCl_6^{2-}: 425 pm; MBr_6: 455 pm; M = Re, Os, Ir, Pt; (vgl. dazu Tab. 5 in Abschnitt 4.3.4.3.). Die Radien der Gemischtligandkomplexe können durch lineare Interpolation zwischen den Radien der Endformen abgeschätzt werden. Die relativ geringen Unterschiede der Ionenradien dieser zweifach geladenen Anionen können die großen Unterschiede der Retentionswerte nicht erklären, vielmehr müssen zusätzlich andere als nur Coulomb'sche Wechselwirkungskräfte zur Deutung herangezogen werden.

6.2. Qualitatives Modell

Nach CHU, WHITNEY und DIAMOND (CHU-62), zitiert von RIEMAN und WALTON (RIE-70), können solche Unterschiede der Retentionswerte von Ionen gleicher Ladung und ähnlicher Radien

auf unterschiedliche Wechselwirkung der Ionen mit dem Wasser in der mobilen und stationären Phase zurückgeführt werden. Je größer das Ion ist, umsomehr wird die Struktur des Wassers gestört, und damit vergrößert sich die Freie Energie des Systems und macht es stabiler. Dieser Effekt wird jedoch kompensiert durch Erhöhung der Ionenladung (Anziehung der Dipole des Wassers) oder durch Erhöhung des basischen Charakters (Anziehung der Wasserdipole durch Wasserstoffbrückenbindung).

Nach FRANK et al. (FRA-59), ROBINSON und STOKES +) (ROB-59) sowie MARCUS und KERTES ++) (MAR-69) können solche großen Ionen als "structure breakers" bezeichnet werden; sie unterdrücken in ihrer nächsten Umgebung H_2O-Cluster und Wasserstoffbrückenbindungen.

Es ist anzunehmen, daß das Ausmaß der Störung der Wasserstruktur durch große Anionen zusätzlich durch die Ladungsverteilung innerhalb des Komplexanions variiert wird; die Ladungsverteilung ist im wesentlichen durch die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zentralatom und Liganden und durch den Bindungscharakter bestimmt. Je größer das Volumen des Komplexes ist, umsomehr werden auch kleine Unterschiede von Elektronegativität, Bindungscharakter und auch Asymmetrieeffekte, z.B. bei Gemischtligandkomplexen zum Tragen kommen.

+) ROBINSON-STOKES (1959), p. 14-23

++) MARCUS-KERTES (1969), p. 19-22

6.3. Empirische Parameter

Aus den im vorigen Abschnitt beschriebenen Annahmen ergibt sich für einen empirischen Ansatz zur Berechnung von Parametern ein Produktsummenansatz für die Wechselwirkung zwischen dem Zentralatom M und der Ligandenhülle; zur Anpassung an die empirischen Retentionswerte wird ein Ansatz in linearer Form benutzt:

$$\lg RA\,(ML_n) = a + b * \sum_{i=1}^{n} WW\,(ML_i) \qquad \text{Gl.(60)}$$

Die Wechselwirkung WW (ML) nach Gl.(60) wird als Produkt der Parameter W(M) und W(L) definiert

$$WW\,(ML) = W(M) * W(L) \qquad \text{Gl.(61)}$$

Im Anhang wird gezeigt, wie folgende Parameter aus den empirischen Retentionswerten berechnet wurden:

Tab. 7 : Empirische Parameter

Zentralatom M	W(M)/W(Re) +)	Ligand L	W(L) +)
Re (IV)	1,00	F^-	+ 0,12 (1)
Os (IV)	0,97 (1)	Cl^-	+ 0,36 (1)
Ir (IV)	0,94 (1)	Br^-	+ 0,45 (1)
Pt (IV)	0,89 (1)		
		H_2O	- 0,28 (5)

+) in ( ) Unsicherheit in Einheiten der letzten Stelle

Die Parameter für Liganden können qualitativ in Beziehung zu deren zunehmender Polarisierbarkeit gesetzt werden. Der Wert für H_2O als Ligand beschreibt einesteils die starke Elektronegativität von O, der große Unterschied gegenüber F^- kann aber noch nicht erklärt werden; außerdem ist ein direkter Vergleich der Werte zwischen O als H_2O und F^- nicht möglich, da auch die Gesamtladung von Komplexpaaren $\left[ML_5F^-\right]^z / \left[ML_5(H_2O)\right]^{z+1}$ verschieden sind.

Die Parameter für die Zentralatome sind durch unterschiedliche Elektronegativität nicht erklärbar, denn hierfür werden praktisch übereinstimmende Werte angegeben. Die Unterschiede der Parameter können durch unterschiedlichen Bindungscharakter erklärt werden, wobei besonders die Besetzung der d_ε - Orbitale der Zentralatome berücksichtigt werden müssen. ITO, IKEDA und NAKAMURA ((ITO-63) und (IKE-65)) untersuchten die Quadrupol-Resonanz an Halogenliganden in Komplexen des A_2MX_6-Typs; in der Tabelle 6 sind die Interpretationen ihrer Messungen zusammengefaßt.

Die Angaben über Bindungscharakter und Ladungsdichten sollen nach den Angaben der Autoren nur qualitativ interpretiert werden; sie machen jedoch deutlich, daß die Ladungsdichten in den Ligandenhüllen unterschiedliche Werte haben. Die Zunahme der Parameter (Tab. 7) in der Reihe Pt-Ir-Os-Re korreliert mit der Zunahme des π-Bindungscharakters (Tab. 8).

Tabelle 8 : Bindungscharakter der Metall-Ligand-Bindung und Nettoladung an Metall-Zentralatomen in K_2MCl_6 (M = W, Re, Os, Ir, Pt) und in K_2ReX_6 (X = Cl, Br, I).
(Nach ITO, IKEDA und NAKAMURA, (ITO-63) und (IKE-65)).

Komplex K_2MX_6	Elektronegativität EN(M)	Orbitalbesetzung n in d_ε^n	Bindungscharakter ionisch	σ	π	Nettoladung an M
K_2WCl_6	1,6 - 1,8	2	0,43	0,35	0,22	+ 0,58
K_2ReCl_6	1,9 - 2,1	3	0,45	0,39	0,16	+ 0,70
K_2OsCl_6	2,0 - 2,1	4	0,47	0,43	0,10	+ 0,80
K_2IrCl_6	2,0 - 2,1	5	0,47	0,48	0,05	+ 0,80
K_2PtCl_6	2,1	6(max)	0,44	0,56	0	+ 0,64
K_2ReCl_6	~ 2,0	3	0,45	0,39	0,16	+ 0,70
K_2ReBr_6	~ 2,0	3	0,39	0,45	0,16	+ 0,34
K_2ReI_6	~ 2,0	3	0,32	0,52	0,16	- 0,08

VAN OOIJ (OOI-73) benutzte für die Trennung der Hydrolyseprodukte von $IrCl_6^{2-}$ und $IrCl_6^{3-}$ dünnschicht-chromatographische und elektrophoretische Methoden. Er verwendete zur Berechnung der R_F-Werte folgende Gleichung:

$$\lg R_F(A_aB_bC_c) = \lg \left(\frac{1}{R_F} - 1\right) = \text{const} + a \cdot R(A) + b \cdot R(B) + c \cdot R(C)$$

Diese formale Beschreibung von Retentionswerten durch additive Inkremente erwies sich als erfolgreiche Methode zur Beschreibung der R_F-Werte der gemischten Chloroaquokomplexe der Reihen

$$\left[IrCl_{6-x}(H_2O)_x\right]^{x-3} \quad (0 \leq x \leq 6) \text{ und}$$

$$\left[Ir_2Cl_{10-x}(H_2O)_x\right]^{x-4} \quad (0 \leq x \leq 5).$$

Diese Beobachtungen hatten ebenfalls dazu beigetragen zu versuchen, Retentionswerte in der Ionenaustauscherchromatographie an DEAE-Cellulose durch formale Parameter zu beschreiben. Die von VAN OOIJ benutzten Zahlenwerte können nicht direkt mit den eigenen Werten verglichen werden, da jene Werte aus dünnschichtchromatographischen Trennungen an Kieselgel mit Hilfe organischer Laufmittelgemische erhalten worden waren.

Die in Tab. 5 genannten Parameter für Zentralatome und Liganden können für die Berechnung der Retentionswerte folgender Komplexe verwendet werden:

$$\left.\begin{array}{lll} [MX_6]^{2-} & ; \; X = F,Cl,Br & \\ [MX_nY_{6-n}]^{2-} & \quad X \neq Y = F,Cl,Br & \\ [MX_5(H_2O)]^{-} & \quad X = Cl,Br & \end{array}\right\} \; M = \begin{array}{l} Re(IV) \\ Os(IV) \\ Ir(IV) \\ Pt(IV) \end{array}$$

Es wird folgende Gleichung verwendet:

$$\lg RA(ML_6) = -1{,}0 + \frac{W(M)}{W(Re)} * \sum_{i=1}^{6} W(L_i) \qquad \text{Gl. (70)}$$

In Abb. 47 sind experimentelle Retentionswerte berechneten Werten gegenübergestellt; die Übereinstimmung der Wertepaare ist zufriedenstellend.

Für verwandte Komplexe wie z.B. Komplexe des Rh(III) und Ir(III), Komplexe mit I^--Liganden, Komplexe mit mehr als einem H_2O-Liganden, zweikernige Komplexe des Typs $M_2OCl_{10}^{4-}$, können noch keine Parameter angegeben werden, da noch nicht genügend experimentelle Werte über Anionen dieser Gruppen vorliegen.

6.4. Interpretation experimenteller Ergebnisse

Durch das in Abschnitt 6.2. beschriebene qualitative Modell sind die Retentionswerte von Komplexen, welche nicht in Abschnitt 6.3. genannt sind, ebenfalls besser verständlich, auch wenn keine Parameter für Zentralatome und Liganden angegeben werden können.

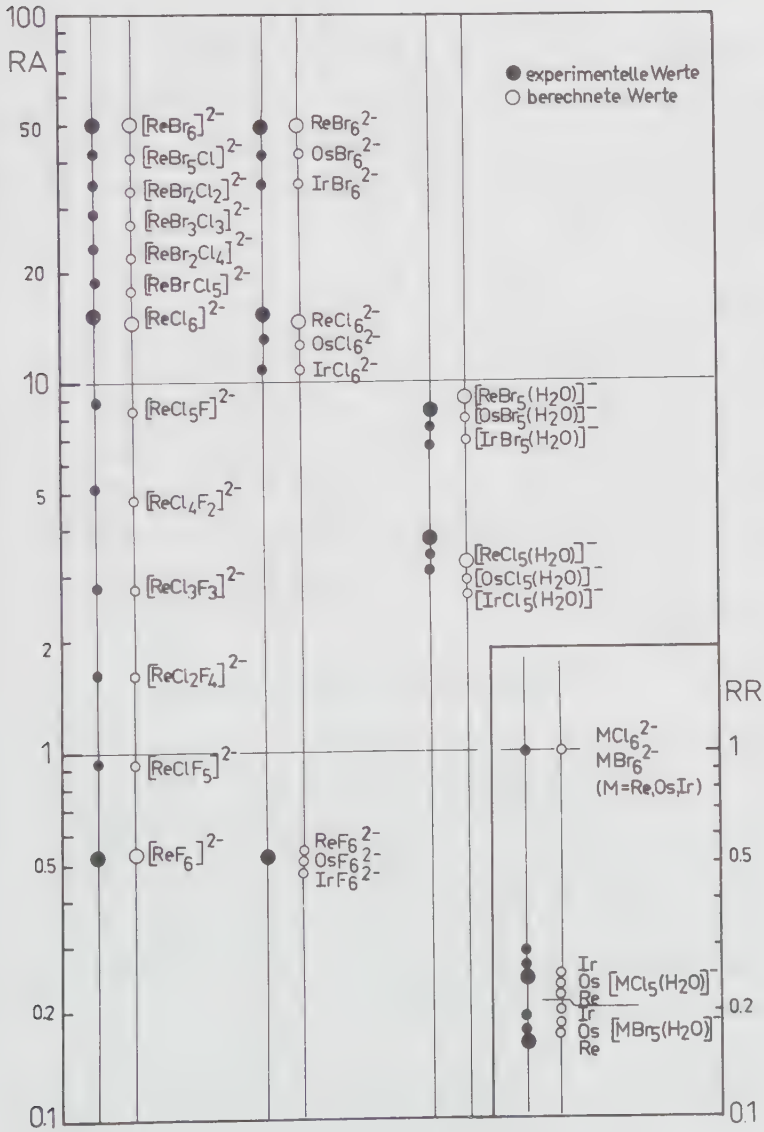


Abb. 47 Vergleich von Retentionswerten:

Experiment und Rechnung

Die Retention von $RhCl_6^{3-}$ ist erheblich geringer als die Retention der Hexachlorometallate MCl_6^{2-}. Dies ist vor allem auf die höhere Ladung des Anions zurückzuführen; die Ladungsdichte in der Ligandenhülle wird ähnlich stark wie beim Gang v(MCl_6^{2-} zu MF_6^{2-} erhöht.

Die Retention von $Re_2OCl_{10}^{4-}$ ist ähnlich der Retention von $ReCl_6^{2-}$ (gilt nur qualitativ, da die Retentionskurven der beiden Anionen unterschiedlich steil sind und sich kreuzen, vgl. dazu Abb.5.3.). In diesem Beispiel wird die Erhöhung der Gesamtladung von -2 nach -4 durch die Abnahme der Ladungsdichte in der Ligandenhülle weitgehend kompensiert, was durch das π-Bindungssystem der Re-O-Re-Gruppe ermöglicht wird. Über den Bindungscharakter von M-O-M-Gruppen berichtet JEZOWSKA-TREBIATOWSKA (JEZ-68).

Die Elutionsfolgen in den Untergruppen der Oxoanionen EO_3^- (IO_3^- - BrO_3^- - NO_3^-) und EO_4^- (ReO_4^- - MnO_4^-) werden ebenfalls besser verständlich (vgl. dazu Abschnitt 3.2.2.). Die praktisch gleich großen Radien der Anionen innerhalb der beiden Gruppen können die Unterschiede der Retention nicht erklären; die Masse der Ionen nimmt in den beiden Reihen ab und entfällt ebenfalls als Argument.

In den Reihen IO_3^--Br_3^--NO_3^- und ReO_4^--MnO_4^- nimmt die Elektronegativität der Zentralatome jeweils entsprechend der relativen Stellung der Elemente im Periodensystem zu. Parallel hierzu nimmt ebenfalls die polarisierende Wirkung der Zentralatome auf die Oxoligandenhülle in den Reihen zu; hierdurch nimmt die Ladungsdichte am Zentralatom zu und die Ladungsdichte innerhalb der Ligandenhülle nimmt ab. Die Fähigkeit der Ligandenhülle zur Teilnahme an Wasserstoffbrückenbindungen der mobilen Phase (hier Schwefelsäurelösungen) nimmt ab; die Anionen werden zunehmend von der Elutionslösung "abgestoßen", wodurch die Adsorption an die Ankergruppe stärker zum Tragen kommt. Die Zunahme der Retentionswerte ist dadurch qualitativ verständlich gemacht.

6.5. Interpretation weiterer Beispiele

Aus der Literatur sind chromatographische Untersuchungen über das Ionenaustauschverhalten von großen Anionen an DEAE-Cellulose bekannt, deren Ergebnisse unter Berücksichtigung der in Abschnitt 6.2. beschriebenen Modellvorstellungen besser interpretiert werden können und zugleich zum besseren Verständnis der Modellvorstellungen beitragen können.

KAWABUCHI und KURODA (KAW-75) untersuchten die Adsorption und Abtrennung von $AuCl_4^-$ an DEAE-Cellulose in salzsaurer Lösung. Bei Zugabe verschiedener Lösungsmittel zur Elutions-

lösung verändert sich das Maß der Adsorption. Ihre Beobachtungen können mit dem oben genannten Modell interpretiert werden.

Bei Zusatz von Essigsäure zur verdünnten Salzsäure beobachteten sie eine Parallelverschiebung der Retentionskurve zu höheren K_D-Werten. Die Elutionslösungen werden zunehmend protonenreicher und wirken gewissermaßen mehr und mehr "abstoßend" auf große Anionen mit verteilter Ladung; Ionen wie $AuCl_4^-$ werden deshalb verstärkt adsorbiert. Bei Zugabe aprotischer Lösungsmittel wie Aceton oder Butanol beobachteten sie eine Verringerung der Adsorption. Dies kann erklärt werden, wenn man annimmt, daß der polare Charakter der Elutionslösung verringert wird; dadurch werden große Anionen mit verteilter Ladung in der Elutionslösung "begünstigt" und damit wird deren Adsorption an die ionischen Ankergruppen herabgesetzt.

BARKA und PREETZ (BAR-77) beschreiben die chromatographische Trennung der gemischten Hexahalogenokomplexe der Reihe $\left[OsCl_nI_{6-n}\right]^{2-}$ (n=0 bis 6) an DEAE-Cellulose mit verdünnten Mineralsäuren. Die von ihnen genannte Elutionsfolge (siehe Tab. 9) der drei Isomerenpaare $\left[OsCl_nI_{6-n}\right]^{2-}$ (mit n=2,3,4), wobei jeweils der cis- bzw. fac- bzw. cis-Komplex schneller wandert als der trans-, bzw. mer-, bzw. trans-Komplex, läßt sich mit dem oben genannten Modell ebenfalls

Tabelle 9 : Chromatographische Trennung der Reihe $[OsCl_nI_{6-n}]^{2-}$; $0 \leq n \leq 6$ nach BARKA und PREETZ (BAR-77)

Komplex N (Elutionsreihe)	relative Retention von N gegen $OsCl_6^{2-}$ (A) RR(N,$OsCl_6^{2-}$)	lg(RR)	Δ lg(RR) (Isomerenpaare)	Asymmetrie der Ionenladung (in willkürlicher Einheit) (C)
$[OsCl_6]^{2-}$	1,00	0,00	-	0
$[OsCl_5I]^{2-}$	1,61	0,21	-	1
cis-$[OsCl_4I_2]^{2-}$	2,70	0,43	0,10	$\sqrt{2}$
trans-$[OsCl_4I_2]^{2-}$	3,37	0,53		0
fac-$[OsCl_3I_3]^{2-}$	4,41	0,64	0,08	$\sqrt{3}$
mer-$[OsCl_3I_3]^{2-}$	5,20	0,72		1
cis-$[OsCl_2I_4]^{2-}$	7,95	0,88	0,07	$\sqrt{2}$
trans-$[OsCl_2I_4]^{2-}$	8,95	0,95		0
$[OsClI_5]^{2-}$	11,10	1,05	-	1
$[OsI_6]^{2-}$	(18,30)(B)	(1,26)(B)		0

(A) RR berechnet aus den Angaben von BARKA und PREETZ über Durchbruchvolumina VD(N) nach folgendem Ansatz:

$RR(N, OsCl_6^{2-}) = [RA(N)/RA(OsCl_6^{2-})] = [VE(N) - VI]/[VE(OsCl_6^{2-}) - VI]$ mit VI = 25 ml (eigene Schätzung) und VE = VD.

(B) Schätzung unter der Annahme annähernd äquidistanter (lgRR)-W.

(C) Schätzung der Asymmetrie als Vektorsumme der Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Zentralatom und Liganden.

erklären. Die Isomerenpaare unterscheiden sich weder durch Größe, Masse noch Ladung; die relativ großen Unterschiede der Retention (siehe Tab. 9) müssen deshalb auf andere Unterschiede zurückgeführt werden. Die Ionenpaare unterscheiden sich hingegen durch die Art der Ladungsverteilung innerhalb der Ligandensphäre, zu deren Beschreibung eine Betrachgungsweise analog zum Dipolmoment neutraler Moleküle benutzt wird.

Jedem Liganden wird ein Vektor zugeordnet in Richtung der Bindungsachse Zentralatom-Ligand und mit einem Betrag proportional der Größe der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Ligand und Zentralatom. Die Asymmetrie der Ladungsverteilung wird als Vektorsumme der sechs Ligandenvektoren definiert.

Aus geometrischen Betrachtungen der oktaedrischen Koordination ergeben sich relative Werte für die Asymmetrie, ausgedrückt in der Einheit der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Liganden und Zentralatom; die Werte sind in der Tab. 9 eingetragen. Bei allen Isomerenpaaren wird unterschiedliche Asymmetrie beobachtet. Es wird angenommen, daß jeweils das Ion mit der relativ größeren Asymmetrie besser zur Wasserstoffbrückenbindung befähigt ist und deshalb gegenüber dem Ion mit größerer Ladungssymmetrie und damit geringerer Tendenz zur Wasserstoffbrückenbindung bevorzugt eluiert wird. Dies stimmt mit der beobachteten Elutionsfolge überein.

Die Unterschiede von lgRR für die drei Isomerenpaare $\left[OsCl_nI_{6-n}\right]^{2-}$; n = 2,3,4 betragen ca. 0,08 ± 0,02; für aufeinanderfolgende Glieder der Reihe $\left[OsCl_nI_{6-n}\right]^{2-}$, n = 0 bis 6, betragen die Unterschiede von lg RR ca. 0,21 ± 0,03 (aus $\left[OsCl_5I\right]^{2-}$ und $\left[OsClI_5\right]^{2-}$: (1,05 - 0,21)/4 = 0,21). Diese annähernd konstanten Unterschiede von 0,21 sind ungefähr nur dreimal so groß wie die Unterschiede zwischen den Isomerenpaaren. Hieraus kann die Vermutung abgeleitet werden, daß auch die annähernd gleichmäßig abgestufte Elutionsfolge der aufeinanderfolgenden Glieder der Reihe im wesentlichen durch unterschiedliche Ladungsverteilung und deren Polarisierbarkeit und der daraus resultierenden Unterschiede der Hydrathülle bedingt ist und weniger durch die unterschiedliche Coulomb'sche Wechselwirkung der Komplexanionen mit den positiven Ankergruppen.

Aus dem Unterschied von lg RR aufeinanderfolgender Glieder der Reihe läßt sich der Parameter für I^--Liganden nach Gl. 68 abschätzen:

$$\lg RR = \frac{W(Os)}{W(Re)} * \left[W(I)-W(Cl)\right]$$

$$0{,}21 = 0{,}97 * \left[W(I)-0{,}36\right]$$

$$W(I) = 0{,}58$$

Der Wert von 0,58 für den Liganden-Parameter setzt die Reihe der anderen Ligandenparameter parallel zur Zunahme der Polarisierbarkeit fort (vgl. dazu die Tab. 7).

6.6. Vergleich der Adsorption an Cellulose- und Kunstharz-Kunstharzaustauschern

Das in Abschnitt 6.2. beschriebene Modell macht auch besser verständlich, warum Hexahalogenometallate an Cellulose-Anionenaustauschern schwächer als an Kunstharz-Anionenaustauschern adsorbiert werden. CHU, WHITNEY und DIAMOND (CHU-62) betonen, daß an Kunstharzaustauschern auf die Selektivitätsreihen von Anionen geringer Ladungsdichte deren unterschiedliche "wasserstrukturbrechenden" Eigenschaften entscheidenden Einfluß haben. Das Maß der Adsorption hängt von dem Unterschied der Wechselwirkung zwischen Anion-Wasser (Hydratation) und Wasser-Wasser (Wasserstruktur) ab; je geringer die Ladungsdichte der großen Anionen ist, umsomehr wird das Anion in die stationäre Phase "gedrängt".

Die Unterschiede der Wasserstruktur zwischen mobiler und stationärer Phase sind bei Cellulose-Austauschern durch die Hydroxogruppen der Matrix geringer als bei der hydrophoben Matrix von Kunstharzaustauschern. Dies macht es qualitativ verständlich, warum große Anionen gleicher Ladung in geringerem Maße in die stationäre Phase einer Cellulose-Matrix gedrängt werden als in die stationäre Phase eines Kunstharzaustauschers. Unterschiedliche elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Anion und der Alkylammonium-Ankergruppe in Cellulose- oder Kunstharzaustauschern sind nicht zu erwarten.

In Abschnitt 2.3. war für die unterschiedliche Adsorption die Ähnlichkeit zwischen dem mittleren Abstand zweier Ankergruppen in Kunstharzaustauschern und dem Durchmesser von Hexahalogenometallaten genannt worden. Diesem ursprünglich einleuchtenden Argument wird keine Bedeutung mehr beigemessen werden dürfen. Das Modell der "wasserstrukturbrechenden" Eigenschaft von Ionen geringer Ladungsdichte erlaubt, auch relativ geringe Unterschiede von Retentionswerten zumindest qualitativ verständlich zu machen.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Die Ionenaustauschereigenschaften von DEAE-Cellulose gegenüber mehreren Gruppen von Anionen wurden untersucht. Im Konzentrationsbereich von 0,1 M bis 3 M H_2SO_4 wurden die Retentionswerte folgender Verbindungen bestimmt: Halogenidionen F^-, Cl^-, Br^-, I^-; Oxanionen $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$; IO_3^-, BrO_3^-, NO_3^-; ReO_4^-, MnO_4^- sowie $Cr_2O_7^{2-}$; Hexahalogenometallate MF_6^{2-}, MCl_6^{2-}, MBr_6^{2-} (M=Re, Os, Ir, Pt). Innerhalb der Gruppe der Pentahalogenoaquometallate $\left[ML_5(H_2O)\right]^-$ M=Re,Os,Ir; L=Cl,Br), welche in mineralsauren Lösungen der entsprechenden Hexahalogenometallate entstehen, wurde ähnliches chromatographisches Verhalten gefunden. Die chromatographischen Eigenschaften der Anionen der Reihe $\left[RhCl_{6-n}(H_2O)_n\right]^{n-3}$, n=0,1,2 wurden ebenfalls bestimmt.

Neben Beispielen analytischer und präparativer Anwendung wurde eine Beziehung experimentell abgesichert, welche eine einfache Bestimmung der Ionenladung erlaubt. Aus den Retentionskurven, welche die Abhängigkeit der Retention R(N) von der Konzentration C des Elutionsmittels (E) in der Form lg R(N) vs. lg C(E) beschreiben, lassen sich folgende Aussagen über die Ladung (n) des eluierten Anions N ableiten: die Steigung der Retentionskurve ist annähernd proportional der Ladung n

des Anions N, der Proportionalitätsfaktor hat den Wert (-1/e), wobei (e) die Ladung des eluierenden Anions (E), hier SO_4^{2-}, ist. Diese Methode kann vorteilhaft eingesetzt werden zur Ladungsbestimmung von Verbindungen, die beispielsweise in einem Hydrolysegemisch nebeneinander vorliegen.

Diese empirische Beziehung wurde theoretisch aus allgemeinen Beziehungen über Ionenaustausch und Elutionschromatographie abgeleitet. Abweichungen vom Idealverhalten konnten qualitativ erfaßt werden. Als wichtige Faktoren hierfür erwiesen sich einerseits die relativ starke Veränderung des Dissoziationsgrades des Elutionsmittels Schwefelsäure, andererseits die Änderung der Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Ionen in der mobilen Phase. Im Bereich 1 M H_2SO_4 ergeben sich durch weitgehende Kompensation der beiden Korrekturterme meist nur geringe Abweichungen vom Idealverhalten.

Es wird die Herstellung und Trennung der Gemischtligandkomplexe der Reihe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$ $(1 \leq n \leq 5)$ beschrieben. Die Retentionskurven bilden eine annähernd äquidistante Kurvenschar. In den Absorptionsspektren (in Lösung) werden systematische Verschiebungen der CT-Banden beobachtet. Die Cs-Salze der Anionen wurden isoliert und röntgenographisch charakterisiert; sie bilden eine isotype Reihe des K_2PtCl_6-Typs. Die Gitterkonstanten zeigen annähernd linearen Verlauf.

Die Herstellung und Trennung der Gemischtligandkomplexe der Reihe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$ $(1 \leq n \leq 5)$ wird beschrieben. Die Retentionskurven bilden annähernd eine äquidistante Kurvenschar. Die Banden der Absorptionsspektren zeigen systematische Veränderungen.

Aus der Reihe der Gemischtligandkomplexe $\left[ReBr_nF_{6-n}\right]^{2-}$ werden Versuche zur chromatographischen Charakterisierung eines Reaktionsgemisches beschrieben.

Die säulenchromatographischen Untersuchungen an $\left[Re_2OCl_{10}\right]^{4-}$ brachten keine Klärung über Gleichgewichte in Lösung zwischen zweikernigen und einkernigen Komplexen; die Existenz der einkernigen Verbindung $\left[ReCl_5(H_2O)\right]^-$ in mineralsaurer Lösung gilt jedoch als gesichert.

Untersuchungen an einem Synthesegemisch " $Os_2OCl_{10}^{4-}$ " zeigten, daß dieses Reaktionsgemisch eine große Zahl von Verbindungen enthält, von denen nur ein kleiner Teil einkernige Komplexe darstellen. Die Ionenladung von sechs im Gemisch enthaltenen Verbindungen wurde bestimmt; die Zuordnung erfolgte nach SCHEIBLE (SCH-78).

Das Hydrolysegemisch von $OsBr_6^{2-}$ enthält ebenfalls eine große Zahl von Verbindungen. Die Ionenladung von sechs darin enthaltenen Komplexen wurde bestimmt, die Zuordnung erfolgte nach SCHEIBLE (SCH-78).

Die Anwendungsbeispiele zeigen, daß die Kenntnis der Retentionskurven eines Gemisches es erlaubt, für analytische und präparative Problemstellungen optimale Parameter für chromatographische Trennungen zu wählen.

Die Retentionswerte der untersuchten Anionen können qualitativ durch ein Modell verständlich gemacht werden. Hierbei werden die "wasserstrukturbrechenden" Eigenschaften großer Anionen mit geringer Ladungsdichte in den Vordergrund gestellt. Die Ladungsdichte in der Ligandenhülle von Komplexen steht in Zusammenhang mit dem Bindungscharakter im Komplex, der Polarisierbarkeit der Liganden und dem Lewis-Säure-Charakter der Zentralatome. Für die Zentralatome M=Re,Os,Ir,Pt und die Liganden L=F,Cl,Br, mit Einschränkung auch für H_2O, kann ein Satz von Parametern angegeben werden, aus denen sich die Retention von Komplexen ML_6 berechnen läßt. Die Anwendbarkeit der Modellvorstellung auf verschiedenartige Beispiele wird erläutert; die relativ geringere Adsorption von Hexahalogenometallaten an DEAE-Cellulose gegenüber der praktisch irreversiblen Adsorption an Kunstharzaustauschern kann ebenfalls erklärt werden.

A n h a n g

8.01. Versuchsbedingungen der säulenchromatographischen Trennungen

Austauschermaterial: DEAE-Cellulose SH (Fa. SERVA)

Durchfluß (peristaltische Pumpe): $\lesssim 90\ ml \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}$

Säule mit Ø 15 mm $\lesssim 160\ ml \cdot h^{-1}$

Säule mit Ø 20 mm $\lesssim 280\ ml \cdot h^{-1}$

Versuchstemperatur: Raumtemperatur, wenn nicht anders angegeben

Trennsäule: Das Verhältnis zwischen Säulenvolumen VS (aus Füllhöhe H und Durchmesser) und dem Inneren Volumen VI ist nicht konstant. Es verändert sich mit dem Alter der Säulenpackung. Die Elutionsvolumina wurden durch einen Tropfenzähler bestimmt; das (vom Durchfluß abhängige) Tropfenvolumen wurde jedoch nur gelegentlich bestimmt, da dies die Genauigkeit von Retentionswerten nicht beeinflußt.

Die weiteren Angaben sind in der folgenden Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tab. 10 : Versuchsbedingungen

Abschn.	Abb.	+)	Anionen	Trennsäule Ø (mm)	H (mm)	VT (ml)	Elutionslösung C (H_2SO_4) (Mol/l)	Detektor λ (nm)	Bemerk.
2.6.	4	C	Testgemisch	15	85	13	0,075	217	
3.1.	5a,b	R	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-	15	110	16	0,10 - 1,0	203/217	
	6	C	Cl^-, Br^-, I^-	15	130	17	0,18	203	
3.2.	7a,b	R	Oxo-anionen	15	110	16	0,10 - 1,0	217	
3.3.	8a,b	R	MF_6^{2-}	20	25	7	0,075- 0,31	207	
	9,10	R	(M = Re Os Ir)	20	50	14	0,31 - 1,0	207	
	11a,b, c	C	ReF_6^{2-}/ReO_4^-	20	25	7	0,087- 0,31	207	
3.4.	12a,b	R	MCl_6^{2-}	20	20	5	1,0 - 3,0	217	
	13,14, 15		(M = Re, Os, Ir, Pt)						
3.5.	18a,b	R	MBr_6^{2-}	20	20	5	1,0 - 3,0	217	
	19,20		(M = Re, Os, Ir)						
3.6.	23	C	$[RhCl_{6-n}(H_2O)_n]^{n-3}$	15	110	13	0,75	280	T = 0°C
	24a-d	R		15	110	13	0,10 - 2,0	280	T = 0°C
3.7.	-	R	F^-	15	70	10	0,10 - 1,0	F^- : + $Fe(SCN)_3$	
			$H_2PO_4^-, H_2AsO_4^-$					$H_2EO_4^-$: + Molybdat	
5.1.	36	C	$[ReBr_nCl_{6-n}]^{2-}$	15	180	24	3,0	217	
	37a,b	R		15	180	24	1,0 - 3,0	217	
5.2.	39a	C		15	100	16	1,0	207	
	39b	C	$[ReCl_nF_{6-n}]^{2-}$	15	40	6	0,18	217	
	40a,b	R		15	60	10	0,087- 0,31	217	
		R		15	120	20	0,31 - 3,0	217	
5.3.	42	R	$[ReBr_nF_{6-n}]^{2-}$	15	150	20	1,0 - 3,0	217	
5.4.	43a	R	$[Re_2OCl_{10}]^{4-}$	15	40	6	0,31 - 1,0	217	
	43b	R		15	80	12	1,0 - 3,0	217	
5.5.	44a	R	$[Os_2OCl_{10}]^{4-}$	15	40	6	0,056- 3,0	217	
	44b	R		15	230	26	1,0 - 3,0	217	
5.6.	45	R	$OsBr_6^{2-}$-Hydrolyse	15	140	13	0,10 - 0,31	217	
		R		15	190	17	0,31 - 4,0	217	

+) C : Elutionschromatogramm

R : Retentionswerte

8.02. Säulenpacken von DEAE-Cellulose (Anhang zu 2.2.)

Die Trennsäulen wurden nach folgendem Verfahren in Anlehnung an Angaben von DORFNER[+)] (DOR-70), Fa. SERVA (SER-72), Fa. WHATMAN (WHA-69) gepackt: das Austauscherpulver wird im 30-fachen der Einwaage in g, ausgedrückt in ml, der gewünschten Elutionslösung in einem Meßzylinder aufgeschlämmt. Nach ca. 1 min. haben sich die gröbsten Partikel schon abgesetzt; nach Dekantieren läßt man die Suspension das 1,5-fache der Füllhöhe in cm, ausgedrückt in min, stehen. Nach dieser Zeit werden die noch nicht abgesetzten "fines" durch Dekantieren bzw. Absaugen entfernt. Diese Abtrennung der "fines" wird bei Füllhöhen in der Säule von mehr als 150 mm wiederholt, um eine ausreichend hohe Durchflußgeschwindigkeit zu erhalten; hierzu wird der Zylinder bis zur ursprünglichen Füllhöhe aufgefüllt. Nach Stehenlassen und Abtrennen der "fines" wird der dickflüssige Bodensatz im Zylinder auf das 1,5- bis 2-fache Volumen mit Elutionslösung aufgefüllt, umgeschüttelt und in das Chromatographierohr eingefüllt. Unter Druck der peristaltischen Pumpe läßt man im Chromatographierohr den Austauscher absitzen, wobei besonders auf eine waagrechte Grenzzone zu achten ist. Abschließend wird die überstehende Elutionslösung entfernt und der obere Adapter vorsichtig auf das Austauscherbett aufgesetzt. Ein Testlauf mit Malachitgrün erlaubt eine schnelle Kontrolle der Packung, die bei guter Qualität eine Bande mit horizontaler Begrenzung ergeben muß. Es wurde beobachtet, daß im Laufe einiger Tage das Volumen der Packung abnimmt und daß gleichzeitig der innere Widerstand zunimmt; häufiges Wechseln der Konzentration des Elutionsmittels beschleunigt diese Veränderungen.

+) DORFNER (1970), p. 88-94

8.03. Totvolumina ausserhalb der Trennsäule (Anhang zu 2.3.)

Die Totvolumina außerhalb der Trennsäule stellen nur bei kleinen Elutionsvolumina (kleine Säule oder/und geringe Retention) eine nicht zu vernachlässigende Größe dar. Das gesamte Totvolumen VT setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen: Schlauchleitung zwischen Probeinjektionsventil und oberem Säulenkopf, oberer und unterer Säulenadapter, Schlauchleitung zwischen unterem Säulenkopf und Detektor (vgl. dazu Abb. 2). VT wurde bei dieser Anlage zu 2,5 ml bestimmt, wobei ca. 1 ml auf die beiden verstellbaren Adaptoren entfallen. Das Volumen VP der Probe (in der Probenschleife des Probeinjektionsventils) muß ebenfalls zur Hälfte mitberechnet werden, da zu Beginn der Probeinjektion der "Schwerpunkt" des Probevolumens einen Abstand von 0,5 VP vom oberen Säulenkopf hat. Das Volumen der Schlauchleitung zwischen Detektor und Fraktionensammler führt zu einer geringen (~0,5 ml) Verschiebung zwischen dem Konzentrationsverlauf auf dem registrierten Chromatogramm und dem in den Gläsern der einzelnen Fraktionen; da jedoch die Fraktionsgröße meistens mehrere (ml) betrug, wurde dieser Fehlereinfluß vernachlässigt. Im folgenden wird unter Elutionsvolumen durchweg das um das Volumen (VT + o,5 VP) korrigierte Elutionsvolumen angegeben, auch wenn die Korrektur nicht mehr im besonderen genannt wird.

8.04. Herstellung eines Gemisches von $\left[RhCl_{6-n}(H_2O)_n\right]^{n-3}$ (n = 0,1,2)

(Anhang zu 3.2.6.)

Die Hydrolysevorschrift wurde in Anlehnung an die Angaben von ROBB, HARRIS und STEYN (ROB-65) (ROB-67) ausgearbeitet. 10 mg $(NH_4)_3\,RhCl_6$ werden in 3 ml 0,07 M HCl gelöst. Diese Lösung wird 6 min. lang zum Sieden erhitzt und anschließend auf 0 °C abgekühlt. Diese Lösung enthält als Hauptkomponenten $\left[RhCl_5(H_2O)\right]^{2-}$ und $\left[RhCl_4(H_2O)_2\right]^{-}$ sowie in geringen Mengen noch nicht umgesetztes $\left[RhCl_6\right]^{3-}$ und erst geringe Anteile neutraler und kationischer Hydrolyseprodukte. Möglichst kurz vor der Probeninjektion werden in der Hydrolyselösung weitere 3 mg $(NH_4)_3\,RhCl_6$ gelöst. Die säulenchromatographische Trennung dieser Lösung zeigt drei Peaks von $\left[RhCl_6\right]^{3-}$, $\left[RhCl_5(H_2O)\right]^{2-}$ und $\left[RhCl_4(H_2O)_2\right]^{-}$ mit vergleichbarer Intensität. Die Identität wurde durch Vergleich der Absorptionspektren mit Literaturangaben (BIA-65a) abgesichert.

8.05. Retentionskurven im System $\left[RhCl_{6-n}(H_2O)_n\right]^{n-3}$; n = 0,1,2 (Anhang zu 3.2.6.)

Tabelle 11a: Streuung der Werte (lg RA(N)) und Ausgleichsrechnung (vgl. dazu Abb. 24-a)

Anion (N)		$\left[RhCl_4(H_2O)_2\right]^-$	$\left[RhCl_5(H_2O)\right]^{2-}$	$\left[RhCl_6\right]^{3-}$
Anzahl der Werte		14	14	14
mittlerer 2σ-Fehler Δ lg RA der Einzelwerte lg RA aus der Abschätzung durch Fehlerfortpflanzung		0,137	0,064	0,047
mittlerer 2σ -Fehler Δ lg RA der Einzelwerte lg RA; Ergebnis der Ausgleichsrechnung	RG = 1 a)	0,046	0,037	0,039 b)
	RG = 2 a)	0,047	0,038	0,035 b)
	RG = 3 a)	0,043	0,034	0,031 b)

a) RG = Regressionsgrad: Grad des Polynomansatzes der Ausgleichsfunktion

b) Der Gang der Werte 0,039 / 0,035 / 0,031 gibt einen Hinweis darauf, daß hier eine gekrümmte Ausgleichskurve einer Geraden vorzuziehen ist.

Tabelle 11b: Streuung der Werte (lg RR (N,R)) und Ausgleichsrechnung

Anion (N)			$[RhCl_4(H_2O)_2]^-$	$[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$	$[RhCl_6]^{3-}$
Art der Retentionskurve			Mittlere 2σ -Fehler Δ lg RR der Einzelwerte lg RR aus den Ergebnissen der Ausgleichsrechnung		
Retention RR (N,R) relativ zu $R = [RhCl_4(H_2O)_2]$	Abb. 24 b	n [a]		14	12
		RG = 1 [b]	—	0,033	0,055
		RG = 2 [b]		0,034	0,058
		RG = 3 [b]		0,036	0,062
Retention RR (N,R) relativ zu $R = [RhCl_5(H_2O)]^{2-}$	Abb. 24 c	n [a]	14		12
		RG = 1 [b]	0,033	—	0,035
		RG = 2 [b]	0,034		0,036
		RG = 3 [b]	0,036		0,036
Retention RR (N,R) relativ zu $R = [RhCl_6]^{3-}$	Abb. 24 d	n [a]	12	12	
		RG = 1 [b]	0,055	0,035	—
		RG = 2 [b]	0,058	0,036	
		RG = 3 [b]	0,061	0,035	

a) n = Anzahl der Werte

b) RG = Regressionsgrad: Grad des Polynomansatzes der Ausgleichsfunktion

Tabelle 12 : Steigung von Retentionskurven; Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten

Anion (N)			$[RhCl_4(H_2O)_2]^-$	$[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$	$[RhCl_6]^{3-}$
Art der Retentionskurve			Steigung SRA bzw. SRR der Retentionskurve		
absolute	Abb.	ber. a)	- 0,50	- 1,00	- 1,50
Retention RA (N)	24 a	ber. b)+)	- 0,38 (2)	- 0,78 (3)	- 1,33 (4)
		exp. c)+)	- 0,24 (3)	- 0,53 (3)	- 1,06 (4)
Retention RR (N,R)	Abb.	ber. a)	0	- 0,50	- 1,00
relativ zu	24 b	ber. b)+)	0	- 0,40 (2)	- 0,95 (4)
$R = [RhCl_4(H_2O)_2]^-$		exp. c)+)	0 (per def.)	- 0,29 (2)	- 0,82 (5)
Retention RR (N,R)	Abb.	ber. a)	+ 0,50	0	- 0,50
relativ zu	24 c	ber. b)+)	+ 0,40 (2)	0	- 0,55 (3)
$R = [RhCl_5(H_2O)]^{2-}$		exp. c)+)	+ 0,29 (2)	0 (per def.)	- 0,53 (3)
Retention RR (N,R)	Abb.	ber. a)	+ 1,00	+ 0,50	0
relativ zu	24 d	ber. b)+)	+ 0,95 (3)	+ 0,55 (3)	0
$R = [RhCl_6]^{3-}$		exp. c)+)	+ 0,82 (5)	+ 0,53 (3)	0 (per def.

a) Berechnet unter Annahme von Idealverhalten nach Gll.(21) bzw.(31)

b) Berechnet unter Berücksichtigung von Korrekturtermen nach Gll.(23) bzw.(33); Mittelwert für $0,20 \leq C\ (H_2SO_4) \leq 2,0$.

c) Experimentelle Werte durch lineare Ausgleichsrechnung der Meßpunkte bestimmt.

+) In ( ) jeweils 2σ-Unsicherheit in Einheiten der letzten Stelle.

8.06. Säurestärke von Halogeno-osmium(IV)-Verbindungen (Anhang zu 3.2.7.)

Tabelle 13 : Vergleich der Säurekonstanten von Brønsted-Säuren

(X = Cl,Br)

	Säure-Base-Paar	Säurekonstante pK_S	Autoren (Zitat)
(1)	$\overset{\bar{O}}{H}-H$ / OH^-	~ + 15	WEAST (WEA-75)
(2)	$\left[X_5Os-\underset{H}{\bar{O}}-H\right]^-$ / $\left[OsX_5(OH)\right]^{2-}$	~ + 3	PREETZ und SCHÄTZEL (PRE-76)
(3)	$\left[HX_5Os-OH_2\right]$ / $\left[X_5Os(OH_2)\right]^-$	< + 3	(A)
(4)	$\overset{\bar{X}}{\underline{X}}-H$ / X^-	~ - 6	WEAST (WEA-75)
(5)	$\left[X_5Os-\overset{\bar{X}}{\underline{X}}-H\right]^-$ / $\left[OsX_6\right]^{2-}$	≤ - 6	(B)
(6)	$\left[H_2OsX_6\right]$ / $\left[HOsX_6\right]^-$	≪ - 6	(A)

(A) : Abschätzung unter der Annahme analogen Verhaltens zu den Reihen mehrprotoniger Oxosäuren.

(B) : Abschätzung unter der Annahme, daß der (-I)-Effekt von -OH und -X durch die OsX_5 -Gruppe erhöht wird (durch Vergleich von (1) mit (2)) und daß der (-I)-Effekt von -X größer als der von -OH ist (durch Vergleich von (1) mit (4)).

8.07. Berechnung der theoretischen Bodenhöhe (HETP) (Anhang zu 3.3.2.)

Als Beispiel wurde die säulenchromatographische Trennung der Gemischtligandkomplexe der Reihe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$ $(0 \leq n \leq 6)$ ausgewählt (vgl. dazu die Abb. 36 in Abschnitt 5.1.).

Tab. 14 : Berechnung der theoretischen Bodenhöhe

Verbindung	Elutions-volumen VE (ml)	Breite des Peaks WE (ml)	Quotient (WE/VE)
$\left[ReCl_6\right]^{2-}$	420	47	0,112
$\left[ReBrCl_5\right]^{2-}$	545	(43) +)	(0,079) +)
$\left[ReBr_2Cl_4\right]^{2-}$	665	82	0,123
$\left[ReBr_3Cl_3\right]^{2-}$	820	110	0,134
$\left[ReBr_4Cl_2\right]^{2-}$	1075	120	0,112
$\left[ReBr_5Cl\right]^{2-}$	1370	150	0,109
$\left[ReBr_6\right]^{2-}$	1770	180	0,102

	Mittelwert (WE/VE)	=	0,115 ± 0,005
	$(WE/VE)^2$	=	0,0132 ± 0,0010
nach Gl. (07):	$n = 8 / (WE/VE)^2$	=	603 ± 47
Höhe der Trennsäule	L	=	183 mm
nach Gl. (08):	$H = L / n$	=	0,30 ± 0,02 mm

+) : Werte in ( ) wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

8.08. Berechnung der Steigung von Retentionskurven (Anhang zu 4.3.2.)

Ausgangspunkt der Berechnungen sind die Definitionen für die Retention RA(N) entsprechend Gl. (17) in Abschnitt 4.2.2.:

$$RA(N) = D_v(N) \cdot \varepsilon^{-1} \qquad \text{(Gl. (17))}$$

und für die Steigung SRA (N) von Retentionskurven entsprechend Gl. (09) in Abschnitt 3.3.5.:

$$SRA(N) = \left[\Delta(\lg RA(N))/\Delta(\lg c_0(E))\right] \qquad \text{(Gl. (09))}$$

Daraus ergibt sich folgender Ansatz:

$$SRA(N) = \frac{d(\lg(RA(N)))}{d(\lg(c_0(E)))} = \frac{d\lg D(N)}{d\lg c_0(E)} - \frac{d\lg \varepsilon}{d\lg c_0(E)} = \frac{d\lg D(N)}{d\lg [E^{e-}]_{mob}} * \frac{d\lg [E^{e-}]_{mob}}{d\lg c_0(E)} - \frac{d\lg \varepsilon}{d\lg c_0(E)} \qquad \text{Gl. (A 01)}$$

Unter Berücksichtigung der partiellen Protonierung des eluierenden Anions E unter Bildung von HE ergibt sich mit dem Dissoziationsgrad α von (HE) :

$$[E^{e-}]_{mob} = \alpha \cdot c_0(E) \qquad \text{Gl. (A 02)}$$

Logarithmieren und Differenzieren ergibt:

$$\frac{d\lg [E^{e-}]}{d\lg c_0(E)} = \left(1 + \frac{d\lg \alpha}{d\lg c_0(E)}\right) \qquad \text{Gl. (A 03)}$$

Gl. (A 03) in Gl. (A 01):

$$SRA(N) = \frac{d\lg D(N)}{d\lg [E^{e-}]_{mob}} * \left(1 + \frac{d\lg \alpha}{d\lg c_0(E)}\right) - \frac{d\lg \varepsilon}{d\lg c_0(E)} \qquad \text{Gl. (A 04)}$$

Nach WAKI et al. (WAK-77) wird der Verteilungsquotient D (N) einer polybasischen Säure H_nN, welche in der stationären und der mobilen Phase unabhängig voneinander stufenweise dissoziert, wie folgt formuliert:

$$D(N) = \frac{[\sum N]_{stat}}{[\sum N]_{mob}} = \frac{\sum_{i=0}^{n} [H_{n-i}N^{i-}]_{stat}}{\sum_{i=0}^{n} [H_{n-i}N^{i-}]_{mob}} = \frac{[H_nN]_{stat} + \ldots\ldots + [H_{n-i}N^{i-}]_{stat} + \ldots\ldots + [N^{n-}]_{stat}}{[H_nN]_{mob} + \ldots\ldots + [H_{n-i}N^{i-}]_{mob} + \ldots\ldots [N^{n-}]_{mob}} \qquad \text{Gl. (A 05)}$$

Mit der Säurekonstante R_i der i-ten Dissoziationsstufe von H_nN:

$$k_i = \frac{[H^+][H_{n-i}N^{i-}]}{[H_{n-i+1}N^{(i-1)-}]} \qquad \text{Gl. (A 06)}$$

geht Gl. (A 05) in Gl. (A 07) über:

$$D(N) = \frac{[N^{n-}]_{stat}}{[N^{n-}]_{mob}} \cdot \frac{[H^+]^n_{stat} * \prod_{j=1}^{n}(k_j^{-1})_{stat} + \ldots\ldots + [H^+]^{(n-i)}_{stat} * \prod_{j=i+1}^{n}(k_j^{-1})_{stat} + \ldots\ldots + 1}{[H^+]^n_{mob} * \prod_{j=1}^{n}(k_j^{-1})_{mob} + \ldots\ldots + [H^+]^{(n-i)}_{mob} * \prod_{j=i+1}^{n}(k_j^{-1})_{stat} + \ldots\ldots + 1}$$

$$= \frac{[N^{n-}]_{stat}}{[N^{n-}]_{mob}} \cdot \frac{\sum_{i=0}^{n}\left([H^+]^{n-i} * \prod_{j=i+1}^{n}(k_j^{-1})\right)_{stat}}{\sum_{i=0}^{n}\left([H^+]^{n-i} * \prod_{j=i+1}^{n}(k_j^{-1})\right)_{mob}} = \frac{[N^{n-}]_{stat}}{[N^{n-}]_{mob}} \cdot \frac{F(N)_{stat}}{F(N)_{mob}} \qquad \text{Gl. (A 07)}$$

Die von der Protonenkonzentration abhängigen Funktionen $F(N)$ sind damit wie folgt definiert:

$$F(N) = \sum_{i=0}^{n}\left([H^+]^{n-i} * \prod_{j=i+1}^{n}(k_j^{-1})\right) \qquad \text{Gl. (A 08)}$$

Der Quotient $\left([N^{n-}]_{stat} / [N^{n-}]_{mob}\right)$ kann mit Hilfe der Donnan-Gleichungen mit dem Quotienten $\left([E^{e-}]_{stat} / [E^{e-}]_{mob}\right)$ verknüpft werden:

$$a(H^+)^n_{stat} \cdot a(N^{n-})_{stat} = a(H^+)^n_{mob} \cdot a(N^{n-})_{mob} \qquad \text{Gl. (A 09)}$$

$$a(H^+)^e_{stat} \cdot a(E^{e-})_{stat} = a(H^+)^e_{mob} \cdot a(E^{e-})_{mob} \qquad \text{Gl. (A 10)}$$

aus Verknüpfung von Gl (A 09) mit Gl. (A 10) folgt:

$$\frac{a(N^{n-})_{stat}}{a(N^{n-})_{mob}} = \frac{\left(a(E^{e-})_{stat}\right)^{n/e}}{\left(a(E^{e-})_{mob}\right)^{n/e}} \qquad \text{Gl. (A 11)}$$

Beim Übergang von Aktivitäten a (x) zu Konzentrationen c (x) über die Aktivitätskoeffizienten g (x) durch

$$a(x) = g(x) \cdot c(x) = g(x) \cdot [X] \qquad \text{Gl. (A 12)}$$

geht Gl. (A 11) in Gl. (A 13):

$$\frac{[N^{n-}]_{stat}}{[N^{n-}]_{mob}} = \frac{[E^{e-}]^{n/e}_{stat}}{[E^{e-}]^{n/e}_{mob}} \cdot \frac{g(E^{e-})^{n/e}_{stat}}{g(N^{n-})_{stat}} \cdot \frac{g(N^{n-})_{mob}}{g(E^{e-})^{n/e}_{mob}} \qquad \text{Gl. (A 13)}$$

Unter Verwendung der Quotienten von Aktivitätskoeffizienten

$$G(E,N) = \frac{g(E^{e-})^{n/e}}{g(N^{n-})} \qquad \text{Gl. (A 14)}$$

ergibt sich aus Gl. (A 13))

$$\frac{[N^{n-}]_{stat}}{[N^{n-}]_{mob}} = [E^{e-}]^{n/e}_{stat} * [E^{e-}]^{-n/e}_{mob} * G(E,N)_{stat} * G(E,N)^{-1}_{mob} \qquad \text{Gl. (A 15)}$$

Gl. (A 15) in Gl. (A 07) ergibt:

$$D(N) = [E^{e-}]^{n/e}_{stat} * [E^{e-}]^{-n/e}_{mob} * G(E,N)_{stat} * G(E,N)^{-1}_{mob} * F(N)_{stat} * F(N)^{-1}_{mob} \qquad \text{Gl. (A 16)}$$

Gl. (A 16) logarithmiert und differenziert nach

$$\frac{d\,lg\,D(N)}{d\,lg\,[E^{e-}]_{mob}} = \frac{n}{e} * \frac{d\,lg\,[E^{e-}]_{stat}}{d\,lg\,[E^{e-}]_{mob}} - \frac{n}{e} + \frac{d\,lg\,G(E,N)_{stat}}{d\,lg\,[E^{e-}]_{mob}} - \frac{d\,lg\,G(E,N)_{mob}}{d\,lg\,[E^{e-}]_{mob}} + \frac{d\,lg\,F(N)_{stat}}{d\,lg\,[E^{e-}]_{mob}} - \frac{d\,lg\,F(N)_{mob}}{d\,lg\,[E^{e-}]_{mob}}$$

Gl. (A 17)

Gl. (A 17) in Gl. (A 04) eingesetzt und umgestellt ergibt:

$$SRA(N) = \frac{d\,\lg RA(N)}{d\,\lg c_c(E)} \qquad \text{Gl. (A 18)} \;\hat{=}\; \text{Gl. (20)}$$

$$= \left[-\frac{n}{e}\right] + \ldots\ldots \qquad \text{(A 18-a)} \;\hat{=}\; \text{(20-a)}$$

$$+ \left(\frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_c}\right)\left[-\frac{n}{e}\right] + \ldots\ldots \qquad \text{(A 18-b)} \;\hat{=}\; \text{(20-b)}$$

$$+ \left(1 + \frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_c}\right)\left[-\frac{d\,\lg G(E,N)_{mob}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right] + \ldots\ldots \qquad \text{(A 18-c)} \;\hat{=}\; \text{(20-c)}$$

$$+ \left(1 + \frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_c}\right)\left[\frac{n}{e}\,\frac{d\,\lg [E^{e-}]_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right] + \ldots\ldots \qquad \text{(A 18-d)} \;\hat{=}\; \text{(20-d)}$$

$$+ \left(1 + \frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_c}\right)\left[+\frac{d\,\lg G(E,N)_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right] + \ldots\ldots \qquad \text{(A 18-e)} \;\hat{=}\; \text{(20-e)}$$

$$+ \left(1 + \frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_c}\right)\left[\frac{d\,\lg F(N)_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}} - \frac{d\,\lg F(N)_{mob}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right] + \ldots\ldots \qquad \text{(A 18-f)} \;\hat{=}\; \text{(20-f)}$$

$$- \left(\frac{d\,\lg \varepsilon}{d\,\lg c_c(E)}\right) \qquad \text{(A 18-g)} \;\hat{=}\; \text{(20-g)}$$

Die Gl. (A 18) $\hat{=}$ Gl. (20) wird in Abschnitt 4.3.2. erläutert.

In Anlehnung an die Berechnungen für die Steigung SRA (N) der Absoluten Retention RA in den Gl. (A 01) bis (A 18) können für die Berechnung für die Steigung SRR (N, N) der Relativen Retention RR folgende zusätzliche, erweiterte oder analoge Gleichungen abgeleitet werden.

Hierzu werden die analogen Ausgangsgleichungen verwendet

Gl. (18) aus Abschnitt 4.2.2.: $RR(N,R) = [D(N)/D(R)]$ (Gl. (18))

Gl. (10) aus Abschnitt 3.3.5.: $SRR(N,R) = [\Delta \lg RR(N,R)/\Delta \lg c_0(E)]$ (Gl. (10))

Daraus ergibt sich folgender Ansatz:

$$SRR(N,R) = \frac{d \lg RR(N,R)}{d \lg c_0(E)} = \frac{d \lg (RA(N)/RA(R))}{d \lg c_0(E)} = \frac{d \lg (D(N)/D(R))}{d \lg c_0(E)} = \frac{d \lg D(N)}{d \lg c_0(E)} - \frac{d \lg D(R)}{d \lg c_0(E)} \quad \text{Gl. (A 01')}$$

mit Gl. (A 03) :

$$SRR(N,R) = \left(1 + \frac{d \lg x}{d \lg c_0(E)}\right) * \left(\frac{d \lg D(N)}{d \lg [E^{e-}]_{mob}} - \frac{d \lg D(R)}{d \lg [E^{e-}]_{mob}}\right) \quad \text{Gl. (A 04')}$$

in Analogie zu Gl. (A 07)

$$D(R) = \frac{[R^{r-}]_{stat}}{[R^{r-}]_{mob}} * \frac{F(R)_{stat}}{F(R)_{mob}} \qquad \text{Gl. (A 07')}$$

und Gl. (A 08)

$$F(R) = \sum_{i=0}^{n} \left([H^+]^{n-i} * \prod_{j=i+1}^{n} k_j^{-1}(R) \right) \qquad \text{Gl. (A 08')}$$

in Analogie zu Gl. (A 13):

$$\frac{[R^{r-}]_{stat}}{[R^{r-}]_{mob}} = \frac{[E^{e-}]^{r/e}_{stat}}{[E^{e-}]^{r/e}_{mob}} \cdot \frac{\gamma(E^{e-})^{r/e}_{stat}}{\gamma(R^{r-})_{stat}} \cdot \frac{\gamma(R^{r-})_{mob}}{\gamma(E^{e-})^{r/e}_{mob}} \qquad \text{Gl. (A 13')}$$

zu (A 14):

$$G(E,R) = \left[\frac{\gamma(E^{e-})^{r/e}}{\gamma(R^{r-})} \right] \qquad \text{Gl. (A 14')}$$

zu (A 15):

$$\frac{[R^{r-}]_{stat}}{[R^{r-}]_{mob}} = [E^{e-}]^{r/e}_{stat} \cdot [E^{e-}]^{-r/e}_{mob} \cdot G(E,R)_{stat} \cdot G^{-1}(E,R)_{mob} \qquad \text{Gl. (A 15')}$$

zu (A 16):

$$D(R) = [E^{e-}]^{r/e}_{stat} \cdot [E^{e-}]^{-r/e}_{mob} \cdot G(E,R)_{stat} \cdot G^{-1}(E,R)_{mob} \cdot F(R)_{stat} \cdot F^{-1}(R)_{mob} \qquad \text{Gl. (A 16')}$$

zu (A 17):

$$\frac{d \lg D(R)}{d \lg [E^{e-}]_{mob}} = -\frac{r}{e} + \frac{r}{e} \cdot \frac{d \lg [E^{e-}]_{stat}}{d \lg [E^{e-}]_{mob}} - \frac{d \lg G(E,R)_{mob}}{d \lg [E^{e-}]_{mob}} + \frac{d \lg G(E,R)_{stat}}{d \lg [E^{e-}]_{mob}} - \frac{d \lg F(R)_{mob}}{d \lg [E^{e-}]_{mob}} + \frac{d \lg F(R)_{stat}}{d \lg [E^{e-}]_{mob}} \qquad \text{Gl. (A 17')}$$

Gl. (A 17) und (A 17') in Gl. (A 04') einsetzen, umstellen und zusammenfassen ergibt:

$$SRR(N,R) = \frac{d\,\lg RR(N,R)}{d\,\lg c_0(E)} \qquad \text{Gl. (A 18')} \mathrel{\hat{=}} \text{Gl. (30)}$$

$$= \left[-\left(\frac{n-r}{e}\right)\right] + \ldots\ldots \qquad \text{(A 18'-a)} \mathrel{\hat{=}} \text{(30-a)}$$

$$+ \left(\frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_0}\right)\left[-\left(\frac{n-r}{e}\right)\right] + \ldots\ldots \qquad \text{(A 18'-b)} \mathrel{\hat{=}} \text{(30-b)}$$

$$+ \left(1+\frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_0}\right)\left[-\frac{d\,\lg G(E,N)_{mob}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}} + \frac{d\,\lg G(E,R)_{mob}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right] + \ldots\ldots \qquad \text{(A 18'-c)} = \text{(30-c)}$$

$$+ \left(1+\frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_0}\right)\left[\left(\frac{d\,\lg F(N)_{mob}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}} - \frac{d\,\lg F(R)_{mob}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right) - \left(\frac{d\,\lg F(N)_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}} - \frac{d\,\lg F(R)_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right)\right] \qquad \text{(A 18'-d)} = \text{(30-d)}$$

$$+ \left(1+\frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_0}\right)\left[\left(\frac{n-r}{e}\right) + \frac{d\,\lg [E^{e-}]_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right] + \ldots\ldots \qquad \text{(A 18'-e)} = \text{(30-e)}$$

$$+ \left(1+\frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_0}\right)\left[\frac{d\,\lg G(E,N)_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}} - \frac{d\,\lg G(E,R)_{stat}}{d\,\lg [E^{e-}]_{mob}}\right] \qquad \text{(A 18'-f)} = \text{(30-f)}$$

Die Gl. (A 18') = Gl. (30) wird in Abschnitt 4.3.2. erläutert.

8.09. Dissoziationsgrad von HSO_4^- (Anhang zu 4.3.4.)

Der Dissoziationsgrad α , der den Anteil von Sulfat bei gegebener Gesamtkonzentration C_0 an Schwefelsäure angibt, ist in erster Näherung durch die Säurekonstante K_S (HSO_4^-) der zweiten Dissoziationsstufe und durch die Gesamtkonzentration C_0 bestimmt. Die Säurekonstante K_S (H_2SO_4) der ersten Dissoziationsstufe tritt erst im Konzentrationsbereich über 12 M H_2SO_4 in Erscheinung (YOU-59). Der Wert der Säurekonstante von HSO_4^- wurde nach den verschiedensten Methoden bestimmt; neuere Messungen und Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergaben den Wert K_2 (HSO_4^-) = 0,0103 ± 0,0001 (pK_S = 1,987 ± 0,005) bei 25 °C. Diese Angaben beziehen sich auf potentiometrische Untersuchungen (NAI-58) (DUN-64), spektralphotometrische Methoden (YOU-55) (REY-63), Leitfähigkeitsmessungen (KER-57), ramanspektroskopische Untersuchungen (YOU-59) sowie auf die Übersicht von MARCUS und KERTES +) (MAR-69). Aus diesem Zahlenwert für K_S ergeben sich für die Konzentrationswerte 0,1 M bzw. 1 M H_2SO_4 Dissoziationsgrade von 0,085 bzw. 0,010. In diesem Konzentrationsbereich läßt sich für den Differentialquotienten ($d \lg \alpha / d \lg C_0$) ein Nährungswert nach folgender Betrachtung abschätzen:

+) MARCUS-KERTES (1969), p. 223-228

$$K_S\ (HSO_4^-) = \frac{\left[H^+\right]\left[SO_4^{2-}\right]}{\left[HSO_4^-\right]}$$

$$\left[H^+\right] = C_0 + \alpha C_0 = (1+\alpha)\ C_0$$
$$\left[HSO_4^-\right] = C_0 - \alpha C_0 = (1-\alpha)\ C_0$$
$$\left[SO_4^{2-}\right] = \alpha C_0$$

$$K_S\ (HSO_4^-) = \frac{(1+\alpha)C_0 \cdot (\alpha)\ C_0}{(1-\alpha)\ C_0} = \frac{(1+\alpha)\cdot\alpha}{(1-\alpha)} \cdot C_0$$

für $\alpha \ll 1$ gilt die Näherung:

$$(1+\alpha) \lesssim 1 \lesssim (1-\alpha)$$

$$K_S\ (HSO_4^-) \approx \alpha \cdot C_0$$
$$\lg \alpha \approx -\lg C_0 + \lg K_S$$

$$\left[\frac{d(\lg \alpha)}{d(\lg C_0)}\right] \gtrsim -1 \quad ; \qquad \left[1 + \frac{d(\lg \alpha)}{d(\lg C_0)}\right] \gtrsim 0$$

In den Gll. (20) und (30) erscheint der Term $\left[1 + (d \lg\alpha\ /\ d \lg C_0)\right]$ als Faktor. Mit dem Näherungswert von Null für diesen Faktor würden die Gll. (20) und (30) ebenfalls den Wert Null annehmen, zumindest im Konzentrationsbereich von über ca. 0,3 M. Nach dieser Näherungsrechnung müßten Steigungen von Retentionskurven sich dem Wert Null nähern; dieses Resultat widersprucht jedoch völlig den experimentellen Ergebnissen.

Die obengenannte Näherung ging von der vereinfachenden Annahme idealer Lösungen aus. Im folgenden soll nun der Einfluß von Aktivitätskoeffizienten auf den Dissoziationsgrad berücksichtigt werden.

Experimentelle Daten über die Dissoziation von HSO_4^- im Konzentrationsbereich oberhalb 0,1 M liegen in wesentlich geringerer Zahl als für stärker verdünnte Lösungen vor. Die Angaben von KERKER (Leitfähigkeit (KER-57)), HOOD (NMR (HOO-57)) und YOUNG (Raman (YOU-59)) zeigen annähernd übereinstimmend konstante Werte von ca. 0,30 ± 0,05 im Konzentrationsbereich von 0,1 M bis ~ 3 M H_2SO_4 (vgl. dazu Abb. 48). Die Werte liegen deutlich über den nach erster Näherung berechneten Werten. Die Werte streuen jedoch erheblich, so daß eine direkte Bestimmung von Differenzenquotienten ($\Delta \lg \alpha / \Delta \lg C_0$) nicht möglich ist.

Regressionsanalysen der Datensätze mit Polynomen höherer Grade und/oder Exponentialfunktionen ergeben zwar geglättete Kurvenverläufe; sie spiegeln jedoch nicht die physikalisch-chemischen Ursachen wider. Dennoch wäre es wünschenswert, einen möglichst einfachen algebraischen Ausdruck $\alpha = f\ (C_0)$ und damit eine geschlossene Funktion zu haben. Wie unten gezeigt wird, ist dies jedoch nicht erreichbar.

Die (thermodynamische) Massenwirkungskonstante $K_S\ (HSO_4^-)$ ist unter Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten wie folgt zu formulieren (vgl. hierzu BAES (BAE-57), HAMER (HAM-59), REYNOLDS (REY-63) sowie DUNSMORE und NANCOLLAS (DUN-64)) :

$$KS\ (HSO_4^-) = \frac{a\ (SO_4^{2-}) \cdot a\ (H^+)}{a\ (HSO_4^-)} = \frac{c\ (SO_4^{2-}) \cdot c\ (H^+)}{c\ (HSO_4^-)} * \frac{g\ (SO_4^{2-}) \cdot g\ (H^+)}{g\ (HSO_4^-)}$$

Gl. (A 21)

$$KS\ (HSO_4^-) = QC * QG$$

Gl. (A 22)

$$QC = \frac{C\ (SO_4^{2-}) \cdot C\ (H^+)}{C\ (HSO_4^-)} = \frac{\alpha\ (1 + \alpha\ )}{(\ 1 - \alpha\ )} \cdot C_0 = \frac{KS}{QG}$$

Gl. (A 23)

$$QG = \frac{g\ (SO_4^{2-}) \cdot g\ (H^+)}{g\ (HSO_4^-)} = \frac{KS}{QC}$$

Gl. (A 24)

Für den Quotienten QG der Aktivitätskoeffizienten wird folgende Debye-Hückel-Näherung verwendet (vgl. auch z.B. (ROB-59)+) und (BRD-73)) :

$$\lg QG\ (HSO_4^-) = \frac{g\ (SO_4^{2-}) \cdot g\ (H^+)}{g\ (HSO_4^-)} = \frac{z^2\ (SO_4^{2-}) \cdot z^2\ (H^+)}{z^2\ (HSO_4^-)} \cdot \frac{(-A\sqrt{I}\ )}{(1 + B\mathring{a}\sqrt{I})} + C \cdot I$$

Gl. (A 25)

Die in Gl.(A 25) verwendeten Größen haben folgende Bedeutungen:

a) Der Quotient mit z_i^2 (den Ladungen z der beteiligten Ionen) hat hier den Wert 4.

b) A ist eine Konstante mit dem Wert 0,510 (25 °C, H_2O)

c) Die Ionenstärke I hat in Schwefelsäure folgenden Wert:

$$I = 0{,}5 \sum_{i=1}^{n} (z_i^2 \cdot c_i)$$

$$I\ (H_2SO_4) = 0{,}5 \left[1 \cdot C(H^+) + 1 \cdot C(HSO_4^-) + 4 \cdot C(SO_4^{2-}) \right]$$

$$I\ (H_2SO_4) = 0{,}5 \left[(1 + \alpha\ ) \cdot C_0 + (1 - \alpha\ ) \cdot C_0 + 4\alpha \cdot C_0 \right]$$

$$I\ (H_2SO_4) = (\ 1 + 2\alpha\ ) \cdot C_0$$

d) Der Faktor $B\mathring{a}$ mit der Konstanten B = 3,3 $[nm^{-1}]$ und $\mathring{a}$ in [nm] berücksichtigt interionische Wechselwirkung, wobei der Wert von

+) ROBINSON-STOKES (1959), p. 223-252

å in verdünnten Lösungen aus den Durchmessern der beteiligten, hydratisierten Ionen abgeschätzt werden kann. Für $c \gtrsim 0{,}1$ M muß der Wert jedoch empirisch festgelegt werden bei der Optimierung der Näherungsfunktion QG.

e) Der Faktor C im linearen Term $C \cdot I$ ist eine empirisch zu bestimmende Konstante, welche es erlaubt, die Güte der Anpassung der Näherungsfunktion QG an die experimentellen Werte zu verbessern.

Für den interessierenden Konzentrationsbereich von 0,1 M bis ~3 M H_2SO_4 liegen keine Angaben über die Parameter Bå und C vor; für $C \approx 10^{-3}$ geben REYNOLDS (REY-63) sowie DUNSMORE und NANCOLLAS (DUN-64) den Wert von Bå $\approx 1{,}6$ an.

Bei geeigneter Wahl der Parameter Bå und C kann für einen gegebenen Konzentrationswert C_0 die Ionenstärke I nach Gl. (A 26) berechnet werden; hierzu wird ein Näherungswert α_0 benutzt. Nach Gl. (A 25) wird der Quotient QG berechnet, aus dem unter Verwendung von Gl. (A 23) durch Lösen der quadratischen Gleichung der Dissoziationsgrad α_1 berechnet wird. Mit diesem Wert α_1 wird die Rechnung wiederholt. Der Iterationszyklus wird so oft wiederholt, bis die Bedingung $\left|\left[(\alpha_{n+1} - \alpha_n)/\alpha_{n+1}\right]\right| < 10^{-4}$ erfüllt ist.

Die Konvergenz des Rechenverfahrens wurde überprüft: unabhängig vom gewählten Anfangswert α_o wird jeweils derselbe Endwert α erreicht, nur die Anzahl der hierfür benötigten Iterationsschritte sind verschieden.

Für jeden gewünschten Konzentrationswert C_i^o (H_2SO_4) wird der Dissoziationsgrad α nach obiger Methode berechnet. Die Werte C_i wurden mit der Schrittweite $\Delta \lg c = 0{,}10$ berechnet, d.h. innerhalb einer Dekade von C wurden jeweils 10 Werte berechnet.

Für jeden Satz der Parameter $B\mathring{a}$ und C ergeben sich Tabellen der Wertepaare C_i / α_i. Der Differenzenquotient $D_i = (\Delta \lg \alpha / \Delta \lg C_o)$ wurde durch Mittelwertsbildung aus den direkt zugänglichen Wertepaaren $D_{i-0,05} = \left[(\lg \alpha_i - \lg \alpha_{i-0,10}) / 0{,}10\right]$ und $D_{i+0,05} = \left[(\lg \alpha_{i+0,10} - \lg \alpha_i) / 0{,}10)\right]$ berechnet.

Der Gang der Berechnungen zur Optimierung der Parameter $B\mathring{a}$ und C wird durch die Abb. 48 und Abb. 49 erläutert. Für den Vergleich der (nicht geschlossenen lösbaren) Näherungsfunktion mit den experimentellen Daten bestehen jeweils zwei Möglichkeiten: entweder über die Datensätze des Dissoziationsgrades α (vgl. dazu jeweils die Abb. 48) oder über die Datensätze des Quotienten QG der Aktivitätskoeffizienten (vgl. dazu jeweils die Abb. 49). Die Umrechnung zwischen α_i und QG_i ist über die Gl. (A 23) und Gl. (A 24) möglich.

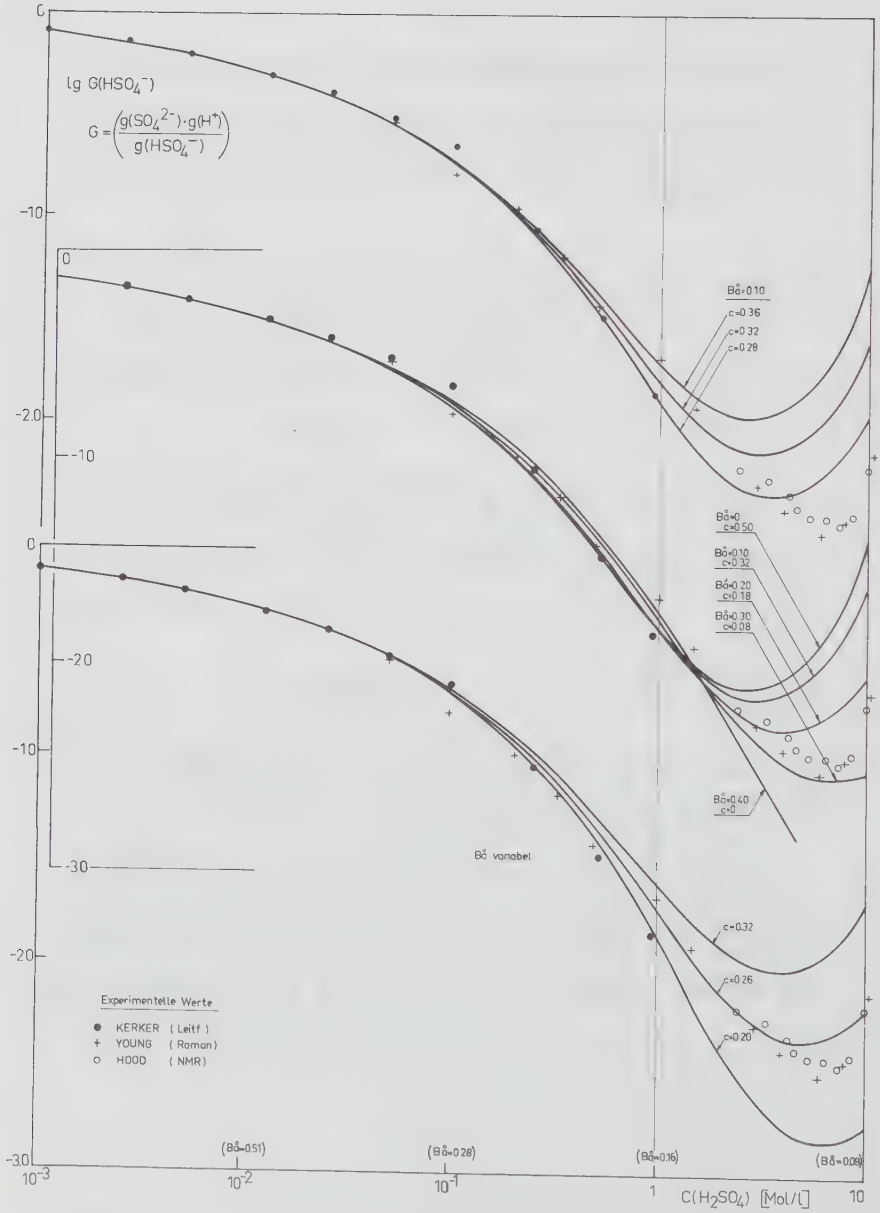


Abb. 48 Dissoziation von HSO_4 (Berechnungen)

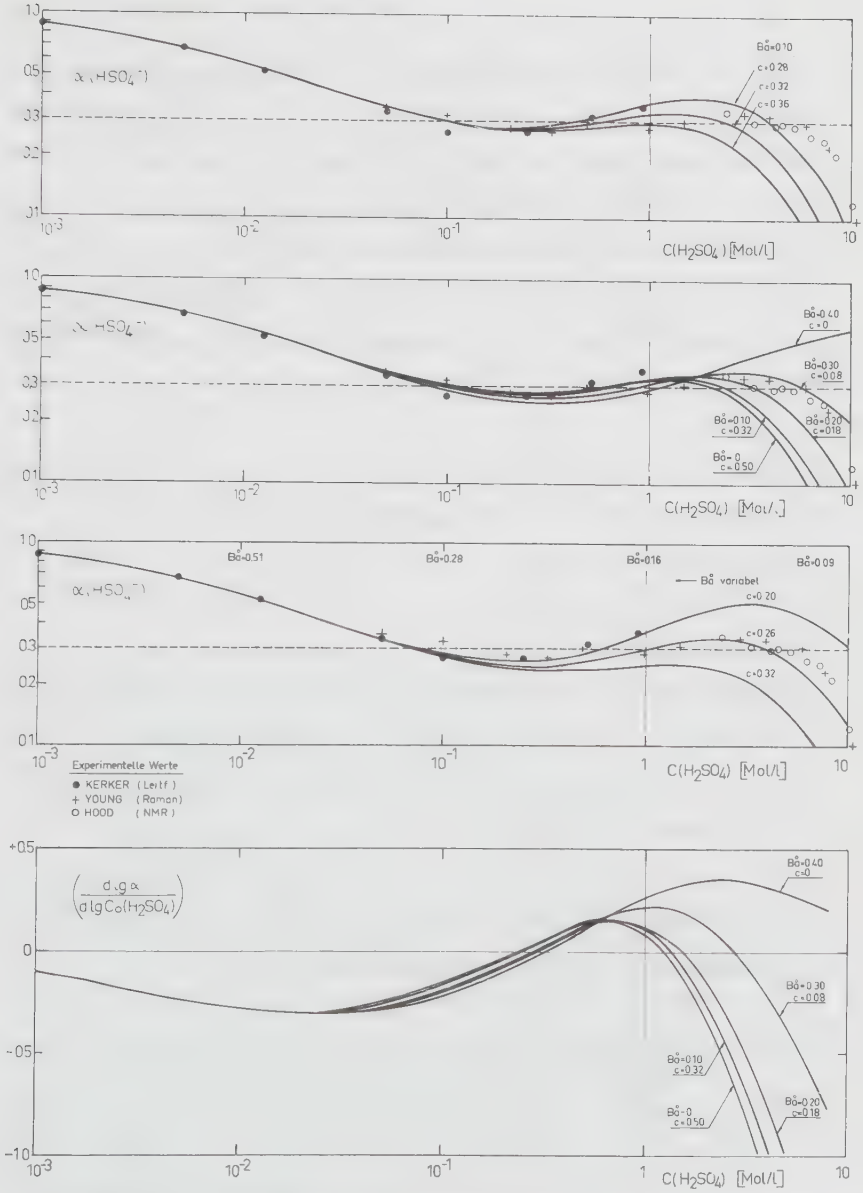


Abb. 49 Quotient der Aktivitätskoeffizienten der Säurekonstante von HSO_4^- (Berechnungen)

In den Abb. 48-a und 49-a wird gezeigt, wie sich die Näherungsfunktion mit der Wahl des Parameters $B\mathring{a}$ verändert; der Parameter C wird konstant gehalten. In den Abb. 48-b und 49-b werden fünf Beispiele von Parameterpaaren $B\mathring{a}/C$ gezeigt, die sehr ähnliche Näherungsfunktionen im Konzentrationsbereich bis ~ 2 M H_2SO_4 ergeben und sich erst oberhalb ~ 2 M stärker unterscheiden. Auch die Differentialquotienten ($d \lg \alpha / d \lg C$) zeigen nur geringe Unterschiede (vgl. dazu Abb. 48-d).

Das Parameterpaar $B\mathring{a} = 0{,}2o / C = 0{,}32$ ergibt auch im Konzentrationsbereich von $\sim 1{,}5$ M bis ~ 5 M noch hinreichende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Im Konzentrationsbereich unterhalb $\sim 10^{-2}$ M unterscheiden sich die bisher gezeigten Nährungsfunktionen nur wenig, und auch die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist weitgehend unabhängig von der Wahl der Parameter. REYNOLDS (REY-63) sowie DUNSMORE und NANCOLLAS (DUN-64) konnten jedoch zeigen, daß im Konzentrationsbereich von $\sim 10^{-3}$ M für $B\mathring{a}$ der Wert von $\sim 1{,}6$ optimal ist. In der Abb. 48-c wird das Ergebnis einer Berechnung gezeigt, bei der der Parameter $B\mathring{a}$ in Abhängigkeit von der Konzentration verändert wird:

$$B\mathring{a} = 0{,}16 \cdot \left(C^{(-0{,}25)}\right) \qquad \text{Gl. (A 27)}$$

Die Koeffizienten der Gl.(A 27) wurden so gewählt, damit für den Bereich $\lesssim 10^{-3}$ M der Wert von $\sim 1{,}6$ und für den Bereich um 1 M der Wert von $\sim 0{,}2$ verwendet werden kann. Da der Parameter $\mathring{a}$ ein Maß für die Durchmesser der hydratisierten Ionen darstellt, beschreibt Gl. (A 27) die Abnahme der Hydratation bei zunehmender Konzentration; dies steht qualitativ in Einklang mit Modellvorstellungen über die Ionenhydratation (vgl. dazu z.B. (ROB-59)$^{+)}$, (BRD-73)$^{++)}$.).

Nach Gl. (A 27) ergeben sich folgende Beispiele von Wertepaaren C/$\mathring{a}$:

10^{-4} M : 1,60;	10^{-3} M : 0,90;	10^{-2} M : 0,51;
0,1 M : 0,28;	1 M : 0,16;	10 M : 0,09.

In den Abb. 48-c und 49-c sind außer den Näherungsfunktionen mit variablem $\mathring{a}$-Parameter und dem optimalen Parameter C = 0,32 noch zwei weitere Näherungsfunktionen mit C = 0,20 und C = 0,32 eingetragen, um die Abhängigkeit vom Parameter C zu zeigen. Für alle nachfolgenden Berechnungen werden die Zahlenwerte der (nicht geschlossenen lösbaren) Näherungsfunktionen mit variablem $\mathring{a}$-Wert und C = 0,26 verwendet.

Durch die Abb. 50 soll deutlich gemacht werden, bis zu welchem Konzentrationswert Näherungsrechnungen für Aktivitätskoeffizienten in Schwefelsäure sinnvoll sein können. In den Feldern sind molare Anteile des Bindungszustandes der Lösungsmittelmoleküle dargestellt. Die Werte für die Ionenhydratation sind von MARCUS und KERTES (MAR-69)$^{o)}$ übernommen: permanente Hydratation H_3O^+; primäre Hydratation $\left[H_3O\,(H_2O)_3\right]^+ \triangleq \left[H_9O_4\right]^+$, $\left[HSO_4(H_2O)\right]^-$, $\left[SO_4(H_2O)_3\right]^{2-}$;

+) ROBINSON-STOKES (1969), p.15
++) BRDIČKA (1973), p. 644
o) MARCUS-KERTES (1969), p. 23-33

sekundäre Hydratation wird hier nicht berücksichtigt; der Zustand des nicht durch Ionenhydratation gebundenen Wassers wird als "freies" Wasser bezeichnet. Aus der Abb. 50 ist zu erkennen, daß oberhalb ~ 2 M H_2SO_4 schon mehr als 30 % H_2O durch permanente und primäre Hydratation gebunden sind; ROBINSON und STOKES +) (ROB-59) setzen die Obergrenze des Geltungsbereichs von Näherungsfunktionen von Aktivitätskoeffizienten bei 20 bis 25 % gebundenem H_2O an.

+) ROBINSON-STOKES (1959), p. 248

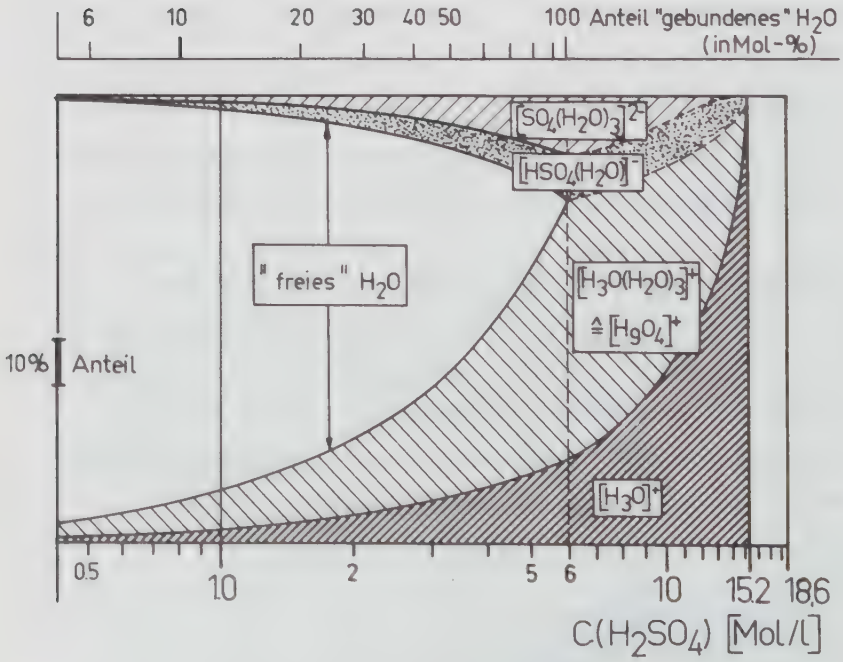


Abb. 50 Ionenhydratation in H_2SO_4 - Lösungen

8.10. Aktivitätskoeffizienten in der mobilen Phase (Anhang zu 4.3.4.)

Ausgangspunkt sind die Korrekturterme (20-c) und (30-c) :

$$\left(1+\frac{d\lg x}{d\lg c_c}\right)\cdot\left[-\frac{d\lg G(E,N)}{d\lg[E^{e-}]}\right] \qquad (20\text{-c})$$

$$\left(1+\frac{d\lg x}{d\lg c_c}\right)\cdot\left[-\frac{d\lg G(E,N)}{d\lg[E^{e-}]}+\frac{d\lg G(E,R)}{d\lg[E^{e-}]}\right] \qquad (30\text{-c})$$

Sie erhalten Differentialquotienten der Funktionen G (E, N) und G (E, R), die durch Gll. (A 14) und (A 14') definiert sind (siehe Abschnitt 8.08) :

$$G(E,N)=\frac{g(E^{e-})^{n/e}}{g(N^{n-})} \qquad \text{Gl. (A 14)}$$

$$G(E,R)=\frac{g(E^{e-})^{r/e}}{g(R^{r-})} \qquad \text{Gl. (A 14')}$$

Logarithmieren und differenzieren nach ($\lg[E^{e-}]$) ergibt:

$$\frac{d\lg G(E,N)}{d\lg[E^{e-}]}=\frac{n}{e}+\frac{d\lg g(E^{e-})}{d\lg[E^{e-}]}-\frac{d\lg g(N^{n-})}{d\lg[E^{e-}]} \qquad \text{Gl. (A 31)}$$

$$\frac{d\lg G(E,R)}{d\lg[E^{e-}]}=\frac{r}{e}+\frac{d\lg g(E^{e-})}{d\lg[E^{e-}]}-\frac{d\lg g(R^{r-})}{d\lg[E^{e-}]} \qquad \text{Gl. (A 31')}$$

Da experimentelle Daten über Aktivitätskoeffizienten g_i einzelner Ionen (i = N, E, R) nicht zugänglich sind, ist man auf Abschätzungen angewiesen. KRAUS und NELSON (KRA-59) verwenden hierfür einen Debye-Hückel-Ansatz der folgenden Art:

$$\lg g_i = \frac{-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{(1 + B r_i \cdot \sqrt{I})} \qquad \text{Gl. (A 32)}$$

(vgl. auch z.B. (ROB-69)+) und (BRD-73)).

Die in Gl. (A32) verwendeten Größen haben folgende Bedeutungen (vgl. dazu Gl.(A 25)) :

a) Der Faktor z_i^2 ist das Quadrat der Ladung z_i des Ions.

b) A ist eine Konstante mit dem Wert 0,510 (25^0C, H_2O)

c) Die Ionenstärke I hat in Schwefelsäurelösung den Wert:

$$I\,(H_2SO_4) = (1 + 2\alpha) \cdot C_0\,(H_2SO_4) \qquad \text{Gl. (A 26)}$$

d) Der Faktor Br_i mit der Konstanten $B = 6{,}6 \cdot 10^{-3}$ (pm^{-1}) und dem Wert von r_i in (pm) berücksichtigt interionische Wechselwirkungen; der Wert von r_i in verdünnten Lösungen kann aus dem Radius des betreffenden Ions abgeschätzt werden (vgl. dazu Tab. 5 in Abschnitt 4.3.4.3.).

Die Debye-Hückel-Funktion ist von der Ladung z_i unabhängig und wird wie folgt definiert:

$$DH_i = \lg g_i / z_i^2 = \frac{-A \cdot \sqrt{I}}{(1 + B\mathring{a}_i \sqrt{I})} \qquad \text{Gl. (A 33)}$$

+) ROBINSON-STOKES (1959), p. 223-252

Daraus ergibt sich:

$$\lg y_i = z_i^2 \cdot DH_i \qquad \text{Gl. (A 34)}$$

Durch differenzieren nach ($\lg [E^{e-}]$) erhält man:

$$\frac{d \lg y_i}{d \lg [E^{e-}]} = z_i^2 \cdot \frac{d\, DH_i}{d \lg [E^{e-}]} \qquad \text{Gl. (A 35)}$$

Durch Einsetzen von Gl (A 35) in die Gll. (A 31) und (A 31') gehen diese über in:

$$\frac{d \lg G(E,N)}{d \lg [E^{e-}]} = ne \cdot \frac{d\, DH(E)}{d \lg [E^{e-}]} - n^2 \cdot \frac{d\, DH(N)}{d \lg [E^{e-}]} \qquad \text{Gl. (A 36)}$$

$$\frac{d \lg G(E,R)}{d \lg [E^{e-}]} = re \cdot \frac{d\, DH(E)}{d \lg [E^{e-}]} - r^2 \cdot \frac{d\, DH(R)}{d \lg [E^{e-}]} \qquad \text{Gl. (A 36')}$$

Durch Einsetzen von Gll. (A 36) und (A 36') gehen die Korrekturterme (20-c) und (30-c) in folgende Ausdrücke über:

$$\left(1 + \frac{d \lg \alpha}{d \lg c_0}\right) * \left[- ne \cdot \frac{d\, DH(E)}{d \lg [E^{e-}]} + n^2 \cdot \frac{d\, DH(N)}{d \lg [E^{e-}]} \right] \qquad (23\text{-c})$$

$$\left(1 + \frac{d \lg \alpha}{d \lg c_0}\right) * \left[(r-n)e \cdot \frac{d\, DH(E)}{d \lg [E^{e-}]} + n^2 \cdot \frac{d\, DH(N)}{d \lg [E^{e-}]} - r^2 \cdot \frac{d\, DH(R)}{d \lg [E^{e-}]} \right] \qquad (33\text{-c})$$

Der zweite Faktor in (23-c) nimmt den Wert Null dann an, wenn n = e (hier n = 2) gilt und wenn zugleich auch die DH-Funktion von N gleich der von E ist (d.h. wenn das eluierte Ion N gleiche Ladung sowie ähnliche Größe und Struktur der Hydrathülle wie das eluierende Anion SO_4^{2-} hat).

Der zweite Faktor in (33-c) nimmt den Wert Null dann an, wenn n = r gilt und wenn zugleich auch die DH-Funktion von N und R gleich sind (d.h. bei gleicher Ladung und ähnlicher Größe und Struktur der Hydrathüllen von N und R).

Der Differentialquotient (d DH_i / d lg $[E^{e-}]$) = (d DH_i/ d lg $[SO_4^{2-}]$) (i = E, N, R) wird aus der Definition der DH_i-Funktion abgeleitet:

$$DH_i = \frac{-A \cdot \sqrt{I}}{(1 + Br_i \sqrt{I})} \qquad \text{Gl. (A 33)}$$

$$\frac{d\,DH_i}{d\,\lg[E^{e-}]} = \frac{d\,DH_i}{d\,\lg I} \cdot \frac{d\,\lg I}{d\,\lg[E^{e-}]} \qquad \text{Gl. (A 37)}$$

$$\frac{d\,DH_i}{d\,\lg I} = \frac{d\,DH_i}{d\,I} \cdot \frac{d\,I}{d\,\lg I}$$

$$= \left[DH \cdot 0{,}5 \cdot I^{-1}\left(1 + DH_i \cdot Br_i \cdot A^{-1}\right)\right]\left[I \cdot \ln 10\right]$$

$$= 0{,}5 \cdot \ln 10 \cdot DH_i \left(1 + DH_i \cdot Br_i \cdot A^{-1}\right) \qquad \text{Gl. (A 38)}$$

(d lg I / d lg $[E^{e-}]$) erhält man durch logarithmieren und differenzieren der Gl. (A 26): $I = (1 + 2\alpha) \cdot c_0(E)$

und der allgemeinen Beziehung: $[E^{e-}] = \alpha \cdot c_0(E)$:

$$\frac{d\,\lg I}{d\,\lg[E^{e-}]} = \left(1 + \frac{d\,\lg(1+2x)}{d\,\lg c_0}\right)\Big/\left(1 + \frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_0}\right) \qquad \text{Gl. (A 39)}$$

Gll. (A 38) und (A 39) werden in Gl. (A 37) eingesetzt:

$$\frac{d\,DH_i}{d\,\lg[E^{e-}]} = 0{,}5 \cdot \ln 10 \cdot DH_i \left(1 + DH_i \cdot Br_i \cdot A^{-1}\right)\left(1 + \frac{d\,\lg(1+2x)}{d\,\lg c_0}\right)\Big/\left(1 + \frac{d\,\lg x}{d\,\lg c_0}\right) \qquad \text{Gl. (A 40)}$$

Für die numerische Auswertung der nicht geschlossen lösbaren DH_i-Funktion (Gl. (A 33)) und dem entsprechenden Differentialquotienten ($d\,DH_i\,/\,d\,\lg\left[E^{e-}\right]$) (nach Gl. (A 40)) werden die Tabellenwerte der Funktion $\alpha = f\,(C_o)$ aus dem vorigen Abschnitt verwendet. Die Funktionswerte DH_i und ($d\,DH_i\,/\,d\,\lg\left[E^{e-}\right]$) sind für verschiedene Ionenradien r_i in den Abb. 31 und 32 des Abschnitts 4.3.4.2. graphisch dargestellt.

8.11. Aktivitätskoeffizienten in der stationären Phase (Anhang zu 4.3.4.)

Nach HELFFERICH (HEL-59) nimmt der Aktivitätskoeffizient in Kunstharzaustauschern beim Übergang zu geringen Konzentrationen der Lösung kleineWerte an, während die Aktivitätskoeffizienten in den Lösungen sich dem Wert eins nähern. Als eine mögliche Ursache wird die verstärkte Neutralisierung der Festionenladungen durch die Gegenionen genannt. Ob solche Erscheinungen in DEAE-Cellulose-Austauschern eine Rolle spielen, muß dahingestellt bleiben, da hierüber keinerlei experimentelle Befunde vorliegen.

+) HELFFERICH (1959), p. 141 f.

8.12. Änderung des relativen Totvolumens (Anhang zu 4.3.3.)

In der Literatur über strukturelle Eigenschaften der DEAE-Cellulose (und auch anderen modifizierten Cellulosen mit Austauschereigenschaften) ist über den Wert des relativen Totvolumens wenig genannt; hieraus sowie aus entsprechenden Angaben der Hersteller (siehe Abschnitt 2.1.) ergeben sich Abschätzungen für Werte im Bereich von 0,8 bis 0,9; aus eigenen Experimenten ergeben sich vergleichbare Werte. Über den Differentialquotienten sind keine Aussagen möglich, jedoch ist zu vermuten, daß im Konzentrationsbereich von über 0,1- bis 1-molar Abweichungen von 0 auftreten werden.

Der Differentialquotient erscheint als Summand nur im Ausdruck (SRA) (Gl. (20), jedoch nicht im Ausdruck (SRR) (Gl. (30)), so daß die Unsicherheit über den Differentialquotienten durch Übergang von der absoluten Retention in (SRA) zur relativen Retention in (SRR) umgangen werden kann.

8.13. Partielle Protonierung der eluierten Anionen (Anhang zu 4.3.4.)

Der Korrekturtsummand (20 f) berücksichtigt den Einfluß partieller Protonierung des eluierten Anions N in der mobilen und in der stationären Phase. Zur Bestimmung des in (20 f) enthaltenen Faktors

$$\left[\frac{d \lg F(N)_{stat}}{d \lg [E^{e-}]} - \frac{d \lg F(N)_{mob}}{d \lg [E^{e-}]}\right] \qquad (20\ f')$$

muß man auf die Definition der von der Protonenkonzentration abhängigen Funktion F (N) zurückgehen (F (N) hier allgemein für F $(N)_{(mob)}$ und F $(N)_{(stat.)}$) :

$$F(N) = \sum_{i=0}^{n} \left[[H^+]^{n-i} * \prod_{j=i+1}^{n} k_j^{-1}(N) \right] \qquad \text{Gl. (A 08)}$$

(in Abschnitt 8.08)

Allgemein gilt für den Differentialquotienten von lg F (N) nach lg $[E^{e-}]$:

$$\frac{d \lg F(N)}{d \lg [E^{e-}]} = \left[\frac{d \lg F(N)}{d [H^+]}\right]\left[\frac{d [H^+]}{d \lg [H^+]}\right]\left[\frac{d \lg [H^+]}{d \lg [E^{e-}]}\right] \qquad \text{Gl. (A 41)}$$

$$= \left[F^{-1}_{(N)} \cdot \lg e \cdot \frac{d F(N)}{d [H^+]}\right]\left[\ln 10\, [H^+]\right]\left[\frac{d \lg [H^+]}{d \lg [E^{e-}]}\right]$$

$$= [H^+] \cdot F^{-1}_{(N)} \cdot \frac{d F(N)}{d [H^+]} \cdot \left[\frac{d \lg [H^+]}{d \lg [E^{e-}]}\right] \qquad \text{Gl. (A 42)}$$

Der Differentialquotient von F (N) nach $[H^+]$ wird direkt aus Gl. (A 08) gebildet:

$$\frac{d F(N)}{d [H^+]} = \sum_{i=0}^{n} \left[(n-i)\, [H^+]^{n-i-1} * \prod_{j=i+1}^{n} k_j^{-1}(N) \right] \qquad \text{Gl. (A 43)}$$

Das in den Gll. (A 08) und (A 43) auftretende Produkt $\left(\prod_{j=i+1}^{n} k_j^{-1}(N)\right)$ kann unter Verwendung der Definition von k_i nach Gl (A 06) in folgenden Ausdruck umgewandelt werden:

$$\prod_{j=i+1}^{n} k_j^{-1}(N) = [H^+]^{-(n-i)} * [H_{n-i}N^{i-}][N^{n-}]^{-1}$$

Gl. (A 44)

Einsetzen von Gl (A 44) in die Gll. (A 08) und (A 43) ergibt:

$$\bar{F}(N) = [N^{n-}]^{-1} \cdot \sum_{i=0}^{n} [H_{n-i}N^{i-}]$$

Gl. (A 45)

$$d\,\bar{F}(N)/d[H^+] = [H^+]^{-1} \cdot [N^{n-}]^{-1} \cdot \sum_{i=0}^{n} (n-i)[H_{n-i}N^{i-}]$$

Gl. (A 46)

Einsetzen der Gll. (A 45) und Gll. (A 46) in Gl. (A 42) ergibt:

$$\frac{d\,\lg \bar{F}(N)}{d\,[H^+]} = \frac{\sum_{i=0}^{n} (n-i)[H_{n-i}N^{i-}]}{\sum_{i=0}^{n} [H_{n-i}N^{i-}]}$$

Gl. (A 47)

Der Zähler in Gl. (A 47) stellt die Summe aller Protonen dar, die das Anion N^{n-} durch partielle Protonierung unter stufenweiser Bildung von HN^{-n+1}, H_2N^{-n+2}..... bindet. Der Nenner stellt die Gesamtmenge aller Spezies dar: N^{n-}, HN^{-n+1}, H_2N^{-n+2}..... H_nN. Der Quotient gibt somit einen mittleren Protonierungsgrad $\bar{p}$ (N) von N^{n-} an:

$$\bar{p}\,(N) = \frac{\sum_{i=0}^{n} (n-i)[H_{n-i}N^{i-}]}{\sum_{i=0}^{n} [H_{n-i}N^{i-}]}$$

Gl. (A 48)

Das Komplement zu $\overline{p}$ (N), der mittlere Ionisierungsgrad $\overline{i}$ (N), ist wie folgt definiert:

$$\overline{i} = \frac{\sum_{i=0}^{n} i \left[H_{n-i} N^{i-}\right]}{\sum_{i=0}^{n} \left[H_{n-i} N^{i-}\right]} \qquad \text{Gl. (A 49)}$$

Damit gilt: $\overline{p}(N) + \overline{i}(N) = n$ Gl. (A 50)

wobei n die formale Ionenladung ist.

Durch Einsetzen von Gl.(A 47) mit p (N) geht Gl. (A 42) in Gl. (A 51) über:

$$\frac{d \lg F(N)}{d \lg \left[E^{e-}\right]} = \overline{p}(N) \cdot \frac{d \lg \left[H^{+}\right]}{d \lg \left[E^{e-}\right]} \qquad \text{Gl. (A 51)}$$

Diese Gleichung gilt sowohl für $N^{n-}_{(stat)}$ und $H^{+}_{(stat)}$ als auch für $N^{n-}_{(mob)}$ und $H^{+}_{(mob)}$. Die Differentialquotienten (d lg $\left[H^{+}\right]$ / d lg $\left[E^{e-}\right]$) können unter Verwendung des Donnan-Gleichgewichts gebildet werden:

$$a^{e}(H^{+})_{stat} \cdot a(E^{e-})_{stat} = a^{e}(H^{+})_{mob} \cdot a(E^{e-})_{mob} \qquad \text{Gl. (A 10)}$$

Mit der allgemeinen Beziehung $a_i = c_i \cdot g_i$ und dem Produkt von Aktivitätskoeffizienten

$$G = g^{1/e}(E^{e-})_{mob} \cdot g(H^{+})_{mob} \cdot g^{-1/e}(E^{e-})_{stat} \cdot g^{-1}(H^{+})_{stat}, \qquad \text{Gl. (A 52)}$$

ergeben sich nach Umstellen und Logarithmieren von Gl. (A 10) folgende Beziehungen:

$$\lg\left[H^{+}\right]_{stat} = \lg\left[H^{+}\right]_{mob} + \frac{1}{e} \lg\left[E^{e-}\right]_{mob} - \frac{1}{e} \lg\left[E^{e-}\right]_{stat} + \lg G \qquad \text{Gl. (A 53)}$$

$$\lg\left[H^{+}\right]_{mob} = \lg\left[H^{+}\right]_{stat} + \frac{1}{e} \lg\left[E^{e-}\right]_{stat} - \frac{1}{e} \lg\left[E^{e-}\right]_{mob} - \lg G \qquad \text{Gl. (A 54)}$$

WAKI et al. (WAK-77) nennen drei verschiedene experimentelle Bedingungen, die zu unterschiedlichen Werten des Differentialquotienten ($d \lg [H^+] / d \lg [E^{e-}]$) führen; Differentialquotienten der Funktion G nach Gl. (A 52) werden nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse sind unten tabellarisch zusammengefaßt. Nach Einsetzen in Gl. (A 51) und danach in (20 f') geht der Korrekturfaktor in die einfache Form (20 f'') über.

Tabelle 15 a : Korrekturfaktoren bei partieller Protonierung des eluierten Ions in der mobilen und/oder stationären Phase und verschiedenen experimentellen Bedingungen.

Experimentelle Bedingung	$\left[\frac{d \lg [H^+]_{stat}}{d \lg [E^{e-}]_{mob}}\right]$ Gl. (A 53)	$\left[\frac{d \lg [H^+]_{mob}}{d \lg [E^{e-}]_{mob}}\right]$ Gl. (A 54)	Korrekturfaktor (20 f'')
a) $[H^+]_{mob} = e[E^{e-}]_{mob}$	$1 + \frac{1}{e}$	$+ 1$	$(1+\frac{1}{e})\bar{P}_{stat} - \bar{P}_{mob}$
b) $[H^+]_{mob} = const.$	$+ \frac{1}{e}$	0	$(1/e) \cdot \bar{P}_{stat}$
c) $[H^+]_{stat} = const.$	0	$- \frac{1}{e}$	$(1/e) \cdot \bar{P}_{mob}$

WAKI et al. (WAK-77) geben die entsprechenden Korrekturfaktoren für e = 1 an. Die experimentellen Bedingungen b) und c) erlauben es, bei bekannter formaler Ionenladung n durch die Werte der Korrekturfaktoren den mittleren Protonierungsgrad in der stationären oder mobilen Phase zu bestimmen. Die experimentelle Bedingung a), die der Elution mit Schwefelsäurelösung entspricht, ergibt einen Korrekturfaktor, der die partielle Protonierung in der stationären und mobilen Phase berücksichtigt. Der Korrekturfaktor nach (20 - f'') wird tabellarisch an einem Beispiel mit der formalen Ionenladung n = 4 erläutert:

Tabelle 15 b : Korrekturfaktoren bei partieller Protonierung des eluierten Ions in der mobilen und/oder stationären Phase (nach (20-f'') mit e = 2 und n = 4 .

Mittlerer Protonierungsgrad $\overline{p}$ (mob) in der mobilen Phase	Mittlerer Protonierungsgrad $\overline{p}$ (stat) in der stationären Phase					
	0	1	2	3	4	
0	0	+1,5	+3,0	+4,5	+6,0	$\overline{p}$(mob) = 0, $\overline{p}$(stat) > 0
1	-1,0	+0,5	+2,0	+3,5	+5,0	
2	-2,0	-0,5	+1,0	+2,5	+4,0	
3	-3,0	-1,5	0	+1,5	+3,0	
4	-4,0	-2,5	-1,0	+0,5	+2,0	
	$\overline{p}$(stat)=0, $\overline{p}$(mob)>0					$\overline{p}$(mob) = $\overline{p}$(stat)

In der Tabelle 15 b sind einige Beispiele besonders hervorgehoben:

a) Ausgangspunkt ist der Zustand, in dem das Anion weder in der stationären noch in der mobilen Phase protoniert vorliegt; es ist keine Korrektur zu berücksichtigen und die Steigung der Retentionskurve hat den Wert $(-n/e) = -2$.

b) Wenn das Anion in der stationären und mobilen Phase gleich stark protoniert vorliegt, verringert sich die Steigung der Retentionskurve um den Wert (p/e), d.h. die Steigung der Retentionskurve hat den Wert $(-n/e) + (\overline{p}/e) = (-\overline{i}/e)$ und ist damit proportional dem mittleren Ionisationsgrad $\overline{i}$ des Anions.

c) Wenn das Anion nur in der mobilen Phase partiell protoniert wird, nimmt die Steigung der Retentionskurve stärker negative Werte an.

d) Wenn das Anion nur in der stationären Phase partiell protoniert vorliegt, verringert sich die Steigung der Retentionskurve.

Die oben genannten Korrekturfaktoren wurden für die Steigung von Retentionskurven der absoluten Retention abgeleitet. Analoge Korrekturfaktoren lassen sich für die relative Retention ableiten, wenn man vom entsprechenden Korrektursummanden (30 f) ausgeht.

Die von partieller Protonierung herrührenden Korrekturfaktoren wurden in dieser Arbeit nicht auf praktische Beispiele angewendet, da in den untersuchten Systemen keine Beispiele bekannt sind, an denen die abgeleiteten Beziehungen hätten überprüft werden können.

8.14. Röntgenographische Charakterisierung von Verbindungen der Reihe $Cs_2[ReBr_nCl_{6-n}]$ $(0 \leq n \leq 6)$. (Anhang zu 5.1.)

Von den Proben wurden Röntgenbeugungsaufnahmen nach der Guinier-Pulvermethode angefertigt ($Cu_{K\alpha 1}$-Strahlung mit λ = 154,051 pm, Feinfokusröhre, Jagodzinski-Doppelkamera). Als innerer Standard diente chemisch reines Silicium mit a = 543,04 pm. Die Aufnahmezeit variierte zwischen 30 min. und 2 Stunden. Die doppelbeschichteten Röntgenfilme (AGFA-Curix) wurden nur auf der der Kamerawand abgewandten Seite entwickelt. Die Lage der Reflexe wurden mit einem Präzisionsgerät NONIUS vermessen. Die Auswertung dieser Daten erfolgte mit den Rechenprogrammen EGUIN (GRE-72) zur Längenkorrektur der Guinier-Filme und LSUCRE (LSU-72) zur Verfeinerung der Gitterparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

8.15. Empirische Parameter (Anhang zu 6.3.)

Allgemeiner Ansatz:

$$\lg RA\ (ML_n) = a + b * \sum_{i=1}^{n} WW\ (ML_i) \qquad \text{Gl. (60)}$$

Die Wechselwirkung WW (ML_i) nach Gl. (60) wird als Produkt der Parameter W (M) und W (L_i) definiert:

$$WW\ (ML_i) = W\ (M) * W\ (L_i) \qquad \text{Gl. (61)}$$

Für oktaedrische Komplexe mit 6 gleichen Liganden L geht Gl. (61) in Gl. (62) über:

$$\lg RA\ (ML_6) = a + 6\ b * W\ (M) * W\ (L) \qquad \text{Gl. (62)}$$

Bei Verwendung der relativen Retention verschwindet der Koeffizient a; dies wird am Beispiel des Paares ML_6/ML'_6 gezeigt:

$$\begin{aligned} \lg RR\ (ML_6, ML'_6) &= \lg RA\ (ML_6) - \lg RA\ (ML'_6) \\ &= \left[a + 6\ b * WW\ (ML)\right] - \left[a + 6\ b * WW\ (ML')\right] \\ &= 6\ b * WW\ (ML) - 6\ b * WW\ (ML') \qquad \text{Gl. (63)} \end{aligned}$$

Für das Paar $ML_6/M'L_6$ gilt analog:

$$\lg RR\ (ML_6, M'L_6) = 6\ b * WW\ (ML) - 6\ b * WW\ (M'L) \qquad \text{Gl. (64)}$$

Der Koeffizient b wird wie folgt festgelegt:

$$b = \frac{1}{W\ (Re)} \qquad \text{Gl. (65)}$$

Hierdurch geht Gl. (62) in folgende Form über:

$$\lg RA\ (ML_6) = a + 6\ \frac{W\ (M)}{W\ (Re)} * W\ (L) \qquad \text{Gl. (66)}$$

Die Parameter W (M) der Zentralatome werden dadurch mit dem Parameter von Re verglichen.

Dem Koeffizienten a wird der Wert - 1,00 = lg (0,10) zugeordnet; dies entspricht einer geringen Retention von 0,10, bei der keine besonderen Wechselwirkungen angenommen werden.
Als Bezugskonzentration wird willkürlich C = 1,0 [mol/l] gewählt (vgl. auch Abb. 46).

Wird der empirische Wert RA (ReF_6^{2-}) = 0,53 in Gl. (66) eingesetzt, läßt sich daraus der Parameter für F^- berechnen:

$$\lg (0{,}53) = -1{,}00 + 6 \frac{W(Re)}{W(Re)} * W(F^-)$$

$$-0{,}27 = -1{,}00 + 6 * 1 * W(F^-)$$

$$W(F^-) = +0{,}12$$

Alle weiteren Parameter für Zentralatome und Liganden werden über Werte der relativen Retention bestimmt, da diese im allgemeinen genauer bestimmt sind.

Aus Gl. (64), angewendet auf die relative Retention ML_6^{2-} zu ReL_6^{2-} (L = Cl oder Br) ergeben sich die Parameter für die Zentralatome:

$$\lg RR(ML_6, ReL_6) = 6 \frac{W(M)}{W(Re)} * W(L) - 6 \frac{W(Re)}{W(Re)} * W(L)$$

$$= 6\, W(L) * \left[\frac{W(M)}{W(Re)} - 1 \right] \qquad \text{Gl. (67)}$$

Aus Gl. (63), angewendet auf die relative Retention von ML_6^{2-} zu MF_6^{2-}, ergeben sich die Parameter für die Liganden:

$$\lg RR\,(ML_6^{2-}, MF_6^{2-}) = 6\,\frac{W\,(M)}{W\,(Re)} * W\,(L) - 6\,\frac{W\,(M)}{W\,(Re)} * W\,(F)$$

$$= 6\,\frac{W\,(M)}{W\,(Re)} * \left[W\,(L) - W\,(F)\right] \quad \text{Gl. (68)}$$

Gl. (67) und Gl. (68) enthalten jeweils die Parameter W (M)/ W (Re) und W (L).

Einen in sich geschlossenen Satz von Parametern erhält man in wenigen Iterationsschritten aus den experimentellen Retentionswerten. Die letzten Iterationsschritte sind in den Tabellen 16 und 17 zusammengestellt.

Tab. 16 : Berechnung der Parameter der Zentralatome

N , R ML_6^{2-}, ReL_6^{2-}	lg RR (N, R) experimentelle Werte	6 W (L) aus Tab. 17	$\frac{\lg RR}{6\ W\ (L)} = \left[\frac{W\ (M)}{W\ (Re)} - 1\right]$	(W(M)/W(Re))
$OsCl_6^{2-}$, $ReCl_6^{2-}$	- 0,07	2,16	0,033	0,967
$IrCl_6^{2-}$, $ReCl_6^{2-}$	- 0,14	2,16	0,065	0,935
$PtCl_6^{2-}$, $ReCl_6^{2-}$	- 0,25	2,16	0,116	0,884
$OsBr_6^{2-}$, $ReBr_6^{2-}$	- 0,085	2,70	0,031	0,969
$IrBr_6^{2-}$, $ReBr_6^{2-}$	- 0,17	2,70	0,063	0,937

W (Re)	=	1,00 (per def.)
W (Os) / W (Re)	=	0,97 (1) +)
W (Ir) / W (Re)	=	0,94 (1) +)
W (Pt) / W (Re)	=	0,89 (1) +)

+) Unsicherheit in der Einheit der letzten Stelle

Tab. 17 : Berechnung der Parameter für Liganden

N , R ML_6^{2-}, MF_6^{2-}	lg RR (N, R) experimentelle Werte	$\frac{W(M)}{W(Re)}$ aus Tab. 16	$\frac{\lg RR}{W(M)/W(Re)} = 6 \cdot [W(L) - W(F)]$
$ReCl_6^{2-}$, ReF_6^{2-}	1,47	1,00	1,47
$ReBr_6^{2-}$, ReF_6^{2-}	1,98	1,00	1,98
$OsCl_6^{2-}$, OsF_6^{2-}	1,41	0,97	1,45
$OsBr_6^{2-}$, OsF_6^{2-}	1,92	0,97	1,98
$IrCl_6^{2-}$, IrF_6^{2-}	1,32	0,94	1,41
$IrBr_6^{2-}$, IrF_6^{2-}	1,82	0,94	1,94
$PtCl_6^{2-}$, PtF_6^{2-}	1,19	0,89	1,34

L	$6[W(L) - W(F)]$ (Mittelwert)	$[W(L) - W(F)]$	W(L) (W(F) = 0,12)	6 W (L)
Cl	1,44 ± 0,06	0,24 ± 0,01	0,36 ± 0,01	2,16
Br	1,98 ± 0,06	0,33 ± 0,01	0,45 ± 0,01	2,70

Auf die Verbindungsklasse der Pentahalogenaquometallate kann Gl. (68) angewendet werden:

$$\lg RR \left[ML_5(H_2O),\ ML_6\right] = \frac{W(M)}{W(Re)} \left[W(H_2O) - W(L)\right] \qquad \text{Gl. (69)}$$

In Tab. 18 wird die Bestimmung des Parameters für H_2O gezeigt:

Tab. 18 : Berechnung des Parameters für H_2O als Ligand

N , R $ML_5(H_2O)^-$, ML_6^{2-}	lg RR (N, R) (exp. Werte)	W (M) / W (Re)	W (H_2O) - W (L)	W (L) aus Tab.17	W (H_2O)
$ReCl_5(H_2O)^-$, $ReCl_6^{2-}$	- 0,62	1,00	- 0,62	0,36	- 0,26
$OsCl_5(H_2O)^-$, $OsCl_6^{2-}$	- 0,58	0,97	- 0,60	0,36	- 0,24
$IrCl_5(H_2O)^-$, $IrCl_6^{2-}$	- 0,54	0,94	- 0,58	0,36	- 0,22
$ReBr_5(H_2O)^-$, $ReBr_6^{2-}$	- 0,78	1,00	- 0,78	0,45	- 0,33
$OsBr_6(H_2O)^-$, $OsBr_6^{2-}$	- 0,75	0,97	- 0,78	0,45	- 0,33
$IrBr_5(H_2O)^-$, $IrBr_6^{2-}$	- o,72	0,94	- 0,77	0,45	- 0,32
als Mittelwert gilt W (H_2O) = - 0,28 ± 0,05					

Die größere Unsicherheit dieses Parameters (± 0,05) gegenüber denen von Cl^- und Br^- (± 0,01) rührt wahrscheinlich daher, daß beim formalen Ligandenaustausch von Halogenid gegen H_2O zugleich die Ionenladung der Komplexe abnimmt.

Für die Berechnung von Retentionswerten aus den Parametern für Zentralatome und Liganden ist folgende Formel anzuwenden:

$$\lg RA\ (ML_6) = -1{,}0 + \frac{W\ (M)}{W\ (Re)} * \sum_{i=1}^{6} W(L_i) \qquad \text{Gl. (70)}$$

8.16. Abkürzungen und Formelzeichen

a (x)	:	Aktivität von X in [Mol/l]
c (x)	:	Konzentration von X in [Mol/l]
c_o (E)	:	Anfangskonzentration bzw. analytische Konzentration von E (hier E = H_2SO_4) in [Mol/l]
D (N)	:	Verteilungskoeffizient von N
DH_i	:	Debye-Hückel-Funktion des Ions i: $DH_i = (\lg g_i)/z_i^2$
e	:	Ionenladung von E^{e-} (absoluter Wert)
E^{e-}	:	Eluierendes Anion E^{e-} mit der Ladung (e), (hier: E = SO_4^{2-} mit e = 2)
g(x), g_i	:	Aktivitätskoeffizient von (x) bzw. des Ions i; molare Skala
G	:	Produkt oder Quotient mehrerer Aktivitätskoeffizienten
$HE^{(e-1)-}$	:	Protonierte Form von E^{e-}; hier HSO_4^-
$HN^{(n-1)-}$	:	Protonierte Form von N^{n-}
$\bar{I}$ (N)	:	mittlerer Ionisationsgrad von H_nH ($\bar{I}(N) + \bar{p}(N) = n$) ($H_nH \rightleftharpoons H_{n-1}N^{1-} \rightleftharpoons H_{n-2}N^{2-} \rightleftharpoons \ldots$)
n	:	Ionenladung von N^{n-} (absoluter Wert)
N^{n-}	:	Anion N^{n-} mit der Ladung n; bei der Elution in Spurenkonzentration gegenüber E^{e-} vorliegend
$\bar{p}$ (N)	:	mittlerer Protonierungsgrad von N^{n-} ($\bar{I}(N) + \bar{p}(N) = n$) ($N^{n-} \rightleftharpoons HN^{n+1} \rightleftharpoons H_2N^{-n+2} \rightleftharpoons \ldots$)
r	:	Ionenladung von R^{r-} (absoluter Wert)
R^{r-}	:	Referenzanion R^{r-} mit der Ladung r; bei der Elution in Spurenkonzentration gegenüber E^{e-} vorliegend.
RA (N)	:	Absolute Retention von N

RR (N, R)	:	Relative Retention von N, relativ zu R
SRA (N)	:	Steigung der Retentionskurve: $SRA(N) = \Delta \lg RA / \Delta \lg C(E)$
SRR(N,R)	:	Steigung der Retentionskurve: $SRR(N,R) = \Delta \lg RR / \Delta \lg C(E)$
VE (N)	:	Elutionsvolumen von (N)
VI	:	Inneres Volumen der Säulenpackung
VP	:	Volumen der Probe (in der Probenschleife)
VR (N)	:	Retentionsvolumen von (R)
VS	:	Volumen der Säulenpackung
VT	:	Totvolumen außerhalb der Trennsäule
X	:	Spezies X (allgemein)
z_i	:	Ionenladung z des Ions i (absoluter Wert)
α	:	Dissoziationsgrad
ε	:	relatives Totvolumen (void volume)
(stat)	:	Subskript für stationäre Phase (hier: gequollene DEAE-Cellulose)
(mob)	:	Subskript für mobile Phase (hier: Elutionslösung H_2SO_4)

8.17. Literaturübersicht: Definitionen in der Ionenaustausch-Chromatographie

KRAUS et al. (KRA-59)	HELFFERICH (HEL-59)	SAMUELSON (SAM-63)	DEAN (DEA-69)
Equilibrium constant $K_{nE^{e-}}^{eN^{n-}} = \frac{C_N^e \cdot C_E^n \text{ mob}}{C_E^n \text{ mob} \cdot C_N^e \text{ stat}}$ $K' = K^{1/e}$	Gleichgewichts-koeffizient $k_{nE^{e-}}^{eN^{n-}} = \frac{C_N^e \text{ stat} \cdot C_E^n \text{ mob}}{C_E^n \text{ mob} \cdot C_N^e \text{ stat}}$	Selectivity coefficient $K = \frac{C_N^e \text{ stat} \cdot C_E^n \text{ mob}}{C_E^n \text{ mob} \cdot C_N^e \text{ stat}}$	Selectivity coefficient (Exchange constant) $E_{nE^{e-}}^{eN^{n-}} = \frac{C_N^e \text{ stat} \cdot C_E^n \text{ mob}}{C_E^n \text{ mob} \cdot C_N^e \text{ stat}}$
Bed. distribut. coefficient Adsorbability $D_{(N)} = \frac{C_N \text{ stat}}{C_N \text{ mob}}$	Verteilungs-koeffizient $\lambda_{(N)} = \frac{C_N \text{ stat}}{C_N \text{ mob}}$ $= (K_E^N)^{1/e} * \left(\frac{C_N \text{ stat}}{C_N \text{ mob}}\right)^{n/e}$	Volume distribution coefficient $D_v(N) = \frac{C_{(N)} \text{ resin}}{C_{(N)} \text{ solut.}}$ $= \frac{n_N / V \text{ resin}}{n_{(N)} / V \text{ solut.}}$	Volume distribution ratio $D_v(N) = \frac{C_N \text{ res.}}{C_N \text{ mob}} = \frac{n_N \text{ (res.)}}{n_N \text{ (mob)}}$ Partition coefficient $K_d(N) = \frac{C_N \text{ stat}}{C_N \text{ mob}}$
$\rho_{res} = \frac{m \text{ (resin, dry)}}{V \text{ bed}}$		$\rho_{res.} = \frac{m \text{ resin (dry)}}{V \text{ bed}}$	Capacity factor partition ratio $k(N) = \frac{n_N \text{ stat}}{n_N \text{ mob}} \quad \frac{C_N \cdot V \text{ stat}}{C_N \cdot V \text{ mob}}$ $= K_d(N) \cdot (V_{stat}/V_{mob})$ $= (V_R - V_M) / V_M$
Distribution coefficient $K_{cl}^{N} = \frac{(n_N / m \text{ dry res.})}{(n_{(N)} / V \text{ solut})}$ $k_{cl}(N) = D_{(N)} / \rho \text{ resin}$		Distribution coefficient $D(N) = \frac{n_{(N)} / m \text{ dry res.}}{n_{(N)} / V \text{ solut.}}$	Molar (or weight) distribution coefficient $K_{cl}^{(N)} = \frac{n_{(N)} \text{ res.} / m \text{ res.}}{n_{(N)} \text{ sol.} / V \text{ sol.}}$ $= E^{1/e} * \left(\frac{C_E \text{ (stat)}}{C_E \text{ (mob)}}\right)^{n/e}$
	Trennfaktor $[T_E^N]^n = K_E^N \cdot \left(\frac{C_N \text{ stat}}{C_N \text{ mob}}\right)^{n-e}$	Separation factor $\rho_{(N,R)} = \frac{D_v(N)}{D_v(R)}$	

RIEMAN et al. (RIE-70)	KARGER et al. (KAR-73)	IUPAC (IUP-72)	diese Arbeit
Selectivity coefficient $\xi_A^B = \frac{[A]^b_{mob} \cdot [B]_{stat}}{[B]_{mob} \cdot [A]^b_{stat}}$		Selectivity coefficient $k_{A^a/B} = \frac{[A]_{res} \cdot [B]^a}{[A] \cdot [B]^a_{res.}}$	
Distribution ratio $C = \frac{n_{stat.}}{n_{void vol.}}$ Partition ratio $K = \frac{[B]_{stat}}{[B]_{mob}}$	Distribution constant $K_{(N)} = \frac{C_{(N)\,stat}}{C_{(N)\,mob.}}$	Volume distribution coefficient $D_v^{(N)} = \frac{C_{(N)\,res.}}{C_{(N)\,ext.\,stat.}}$ (column chrom.)	Volumen-Verteilungsquotient $DV_{(N)} = \frac{C_{(N)\,stat}}{C_{(N)\,mob}}$
	Capacity factor $k'_{(N)} = \frac{n_{(N)\,stat}}{n_{(N)\,mob}}$ $= K \cdot \frac{V_{stat.}}{V_{mob.}}$	$S_{res} = \frac{m\,(\text{dry resin})}{V\,(\text{bed})}$	
		Distribution coefficient $D_t^{(N)} = \frac{(n_{(N)}/m_{resin})}{(n_{(N)}/V_{solut.})}$ (batch experiment)	
		Separation factor $\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \triangleq RR(A,B)$	

KRAUS et al.	SAMUELSON	RYBÁK et al.	DEAN
Bed. volume V_S	Column volume X	Gesamtvolumen V_t	bed. volume V_b
interstitial volume void volume $i \cdot V_S$	interstitial volume; resididual free liquid; void volume; void space; $\varepsilon \cdot X$	Leervolumen freies Volumen (void volume) V_0	interstitial vol. void volume V_0
i : interstitial space fractional void	relative void volume; void fraction of column; relativ interstitial space; ε	void volume fraction $F = \frac{V_0}{V_t}$	fractional void vol. $\beta = \frac{V_0}{V_b}$
$VE(N)$	peak elution volume $\bar{v}(N)$	Elutionsvolumen $v_{el}(N)$	Volume of eluent needed to obtain max. of (N) $V_{max}(N) = V_R(N)$
		Rückhaltevolumen (retention volume) $\varphi_{el}(N) = v_{el}(N) - V_0$	
	Separation factor $S_{(N,R)} = \frac{D_v(N)}{D_v(R)} = \frac{\bar{v}(N) - \varepsilon X}{\bar{v}(R) - \varepsilon X}$		
		$R_F = \frac{V_0}{v_{el}}$ R_F-Werte analog Schicht-Chro def.	
Elutionskonstante $E(N) = \frac{V_S}{VE(N)} = \left(\frac{1}{i + D}\right) \approx (1/D_N)$			
			relative peak retention ratio $\alpha = \frac{VE(N)}{VE(R)} = \frac{(D_v(N) + \beta)}{(D_v(R) + \beta)}$

RIEMAN et al.	KARGER	IUPAC	diese Arbeit
	V_S	Column volume X (Syn.= Bed. Volume)	Gesamtvolumen der Säulenpackung VS
interstitial volume V	Volumen der mobilen Phase (Totvolumen der Säule) V_M		Inneres Volumen ; (Totvolumen; Vol. der mobilen Phase) VI
			relatives Totvolumen; relatives inneres Vol. $\varepsilon = VI/VS$
Elutionsvolumen $U^* = V(1+C)$	Retentionsvolumen $V_{R(N)} = V_M(1+K')$ $= V_S \cdot K + V_M$		Elutionsvolumen $VE(N)$ $VE(N) = V_S(D_U^N + \varepsilon) = V_S D_U^N + VI$
	Netto-Retentionsvol. $V_{N(N)} = V_{R(N)} - V_M$ $= V_S \cdot K$		Retentionsvolumen $VR(N) = VE(N) - VI$ $VR(N) = V_S \cdot D_U(N)$
			Absolute Retention $RA(N) = \frac{VR(N)}{VI} = \frac{VE(N)}{VI} - 1$ $RA(N) = D_U(N)/\varepsilon$
			Relative Retention $RR(N,R) = \frac{RA(N)}{RA(R)} = \frac{VR(N)}{VR(R)}$ $RR(N,R) = (D_U(N)/D_U(R))$
	$R_f = \frac{V_M}{V_R}$ R_F analog Schicht-chromatogr. def.		

8.18. Literaturübersicht: Trennung von Anionen an Cellulose und Cellulose-Derivaten (wässriges, meist mineralsaures Milieu, ohne Zusatz organischer Solventien)

Tabelle 20

Autor(en) (Zitat)	Art der Anionen (Bemerkungen)	Stationäre Phase	Mobile Phase	Methode B: Batch D: Dünnsch. P: Papier S: Säule
KEMBER WELLS (KEM-55)	MCl_x^{y-} (M = Au, Pt, Pd, Rh)	phosphorylierte C.	2 N HCl	P
VEDER PASCHA (VED-61)	HPO_4^{2-}, SO_4^{2-} NO_3^-, Cl^-, Br^-, I^- (rel.Selektivit.)	ECTECLA	pH = 7	B
KAUFMAN KEYES (KAU-64)	anionische Cr(III)-SCN^--Komplexe	DEAE-C.	1 M $HClO_4$	S
LEDERER OSSICINI (LED-64a)	Kationen; ReO_4^-; MCl_6^{2-} MCl_4^{2-};$AuCl_4^-$	DEAE -C. AE - C.	verd. HCl	P
LEDERER (LED-64b)	Aussalzeffekte	DEAE - C.	-	P
BAGLIANO, GRASSINI LEDERER, OSSICINI (BAG-64)	Kationen: MCl_6^{2-}; $AuCl_4^-$; $HgCl_4^{2-}$	DEAE - C. AE - C.	verd. HCl + LiCl	P

Tab. 20 (Fortsetzung)

LEDERER OSSICINI (LED-64c)	Cl^-, Br^-, I^- ClO_3^-, BrO_3^-, NO_3^- ClO_4^-, ReO_4^-	DEAE - C.	verd. H_2SO_4 $(NH_4)_2SO_4$	P
OSSICINI, SARACINO, LEDERER (OSS-64)	ReO_4^-, TcO_4^- $TcCl_6^{2-}$, $TcBr_6^{2-}$	DEAE - C.	verd. HCl verd. HBr	P
BAGLIANO OSSICINI (BAG-65)	Chloro-aquo- Komplexe (qualitativ)	DEAE - C.	verd. HCl	P
SHUKLA (SHU-66)	Tc(IV) Tc(V) TcO_4^-	TEAE - C. DEAE - C. AE - C.	verd. HCl	P
BAGLIANO, OSSICINI, LEDERER (BAG-66)	u.a. ReO_4^- TcO_4^-	DEAE - C.	HSCN	P
ISHIDA KURODA (ISH-67)	ReO_4^-; Mo(IV) W(VI)	DEAE-C.	0,1 M NH_4SCN u.a.	S
ISHIDA KIRIYAMA KURODA (ISH-68)	$PdCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$ (starke Ads.)	DEAE-C.	HSCN Cl^-	S

Tab. 20 (Fortsetzung)

KURODA KIRIYAMA ISHIDA (KUR-68)	Hg(II) / SCN^- (selective ads.)	DEAE-C.	verd. NH_4SCN 0,5 M $HClO_4$	S
KOYAMA KANCHIKU FUJINAGA (KOY-68)	$[TcCl_5(H_2O)]^-$ $[TcCl_6]^{2-}$	DEAE-C. ..	0,2 M $HClO_4$ 1 M $HClO_4$	S
SHERMA FINCK (SHE-68)	Hg(II) Pt(IV) (starke Ads.)	DEAE-C.	0,01 SCN^- 0,1 M HCl	P
MÜLLER (MÜL-69)	Br^-, ReO_4^-; $[ReBr_nCl_{6-n}]^{2-}$ $(0 \leq n \leq 6)$	Cellulose	3,2 M H_2SO_4	D
PAVLOVA (PAV-70)	ReO_4^-, $ReCl_6^{2-}$, Re(V)	a) DEAE-C. b) Cell.	4 N HCl	a) P b) D
OGUMA KURODA (OGU-71)	ReO_4^-, $AuCl_4^-$, $RuCl_6^{3-}$, $RhCl_6^{3-}$ $IrCl_6^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$ (z.T. starke Ads.)	DEAE-C.	H_2SO_4 aq.	D
KURODA KOJIMA (KUR-72a)	Mo(VI), W(VI) ReO_4^- Pt-Metalle (starke Ads.)	DEAE-C.	0,1 M HN_3	D
KURODA KAWABUCHI (KUR-72b)	Mo(VI) W(VI) ReO_4^-	DEAE-C.	Acetat-Puffer + NaCl	S

Tab. 20 (Fortsetzung)

KURODA KONDO (KUR-73)	$IrCl_6^{2-}$ u. $PtCl_6^{2-}$ (starke Ads.); Ru(III), Rh(III), Pd(II);	DEAE-C.	H_3PO_4 aq.	D
KURODA YOSHIKUNI (KUR-74)	$AuCl_4^-$ (K_D-Werte)	DEAE-C.	0,01 - 1 M HCl	B + S
KURODA OGUMA SUZUKI FUCHU (KUR-75)	ReO_4^-, Rh(III), Pd(II), Ir(IV), Pt(IV), Au(III), Hg(II) (starke Ads.)	TEAE-C.	HCl; $HCl-SCN^-$	B + S
SHIMIZU KATSUNO IIZUKA (SHI-75)	$PtCl_6^{2-}$, $AuCl_4^-$ } starke Ads. Ru(III): variable Ads.	DEAE-C.	H_2SO_4 0,02 M $[SO_4^{2-}]$: variabel	D
KAWABUCHI KURODA (KAW-75)	$AuCl_4^-$; Diagramm: lg D vs. lg $[Cl^-]$	DEAE-C.	HCl HAc	S
BARKA PREETZ (BAR-77)	$[OsCl_{6-n}I_n]^{2-}$ $(0 \leq n \leq 6)$ (Isomeren- Trennung)	DEAE-C.	2 N HCl	S

8.19. Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1	Strukturausschnitt von DEAE-Cellulose
Abb. 2	Chromatographie — Anlage (schematisch)
Abb. 3a	Säulenchromatographische Trennung eines Gemisches (schematisch)
Abb. 3b	Elutionschromatiogramm eines Gemisches (schematisch)
Abb. 4	Elutionschromatiogramm eines Testgemisches
Abb. 5a	Retentionskurven der Anionen Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-
Abb. 5b	Retentionskurven der Anionen Cl^-, Br^-, I^-, SCN^- (relativ zu ReO_4^-)
Abb. 6	Elutionschromatogramm der Trennung von Cl^-, Br^-, I^-
Abb. 7a	Retentionskurven von Oxoanionen
Abb. 7b	Retentionskurven von Oxoanionen (relativ zu ReO_4^-)
Abb. 8a	Retentionskurve von ReF_6^{2-}
Abb. 8b	Retentionskurve von ReF_6^{2-} (relativ zu ReO_4^-)
Abb. 9	Retentionskurve von OsF_6^{2-} (relativ zu ReO_4^-)
Abb. 10	Retentionskurve von IrF_6^{2-} (relativ zu ReO_4^-)
Abb. 11a,b,c	Elutionschromatogramme von Trennungen ReO_4^-/ReF_6^{2-}
Abb. 12a	Retentionskurve von $ReCl_6^{2-}$
Abb. 12b	Retentionskurve von $ReCl_6^{2-}$ (relative Retention)
Abb. 13	Retentionskurve von $OsCl_6^{2-}$ (relative Retention)
Abb. 14	Retentionskurve von $IrCl_6^{2-}$ (relative Retention)
Abb. 15	Retentionskurve von $PtCl_6^{2-}$ (relative Retention)
Abb. 16a	Retentionskurven von $M\,Cl_6^{2-}$; M = Re, Os, Ir, Pt
Abb. 16b	Retentionskurven von $M\,Cl_6^{2-}$; M = Re, Os, Ir, Pt (relativ zu $ReCl_6^{2-}$)

Abb. 17 Retentionskurven von $[M\,Cl_5(H_2O)]^-$, M = Re, Os, Ir, Pt (relativ zu $M\,Cl_6^{2-}$)

Abb. 18a Retentionskurve von $ReBr_6^{2-}$

Abb. 18b Retentionskurve von $ReBr_6^{2-}$ (relative Retention)

Abb. 19 Retentionskurve von $OsBr_6^{2-}$ (relative Retention)

Abb. 20 Retentionskurve von $IrBr_6^{2-}$ (relative Retention)

Abb. 21 Retentionskurven von $[M\,Br_5(H_2O)]^-$; M = Re, Os, Ir (relativ zu $M\,Br_6^{2-}$)

Abb. 22a Retentionskurven von $M\,Br_6^{2-}$; M = Re, Os, Ir

Abb. 22b Retentionskurven von $M\,Br_6^{2-}$; M = Re, Os, Ir (relativ zu $ReCl_6^{2-}$)

Abb. 23 Elutionschromatogramm einer Trennung von $[RhCl_{6-n}(H_2O)_n]^{n-3}$ (n = 0,1,2)

Abb. 24a Retentionskurven von $[RhCl_{6-n}(H_2O)_n]^{n-3}$ (n = 0,1,2)

Abb. 24b Retentionskurven von $[RhCl_{6-n}(H_2O)_n]^{n-3}$ (n = 0,1,2); relativ zu $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$

Abb. 24c Retentionskurven von $[RhCl_{6-n}(H_2O)_n]^{n-3}$ (n = 0,1,2); relativ zu $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$

Abb. 24d Retentionskurven von $[RhCl_{6-n}(H_2O)_n]^{n-3}$ (n = 0,1,2); relativ zu $[RhCl_6]^{3-}$

Abb. 25 Retentionskurven von $[MX_5(H_2O)]^z$ (relativ zu $[MX_6]^{z-1}$)

Abb. 26 Graphische Übersicht von Retentionswerten

Abb. 27a,b,c Steigung von Retentionskurven (Idealverhalten)

Abb. 28a,b,c Retentionskurven (Idealverhalten)

Abb. 29 Dissoziationsgrad α von HSO_4^-

Abb. 30 Änderung des Dissoziationsgrades : $[1 + (d\lg\alpha / d\lg C_o)]$

Abb. 31 Debye-Hückel-Funktion DH_i

Abb. 32 Änderung der Debye-Hückel-Funktion:
$\left[d\,DH_i / d\,\lg\left[E^{e-}\right] \right]$

Abb. 33 Änderung der Steigung von Retentionskurven durch Korrekturterme

Abb. 34a,b,c,d Steigung von Retentionskurven (Berechnete Abweichungen vom Idealverhalten)

Abb. 35a,b,c,d Retentionskurven (Berechnete Abweichungen vom Idealverhalten)

Abb. 36 Elutionschromatogramm einer Trennung der Gemischtligandkomplexe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$

Abb. 37a Retentionskurven der Gemischtligandkomplexe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$

Abb. 37b Retentionskurven der Gemischtligandkomplexe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$; (relativ zu $ReCl_6^{2-}$)

Abb. 38 Absorptionsspektren der Gemischtligandkomplexe $\left[ReBr_nCl_{6-n}\right]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$

Abb. 39 Elutionschromatogramme von Trennungen der Gemischtligandkomplexe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$

Abb. 40a Retentionskurven der Gemischtligandkomplexe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$

Abb. 40b Retentionskurven der Gemischtligandkomplexe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$, $0 \leq n \leq 6$; (relativ zu $ReCl_6^{2-}$)

Abb. 41 Absorptionsspektren der Gemischtligandkomplexe $\left[ReCl_nF_{6-n}\right]^{2-}$, $2 \leq n \leq 6$

Abb. 42 Retentionskurven in den Reihen $Re(Cl,F)_6^{2-}$ und $Re(Br,F)_6^{2-}$

Abb. 43a Retentionskurven im System $\left[Re_2OCl_{10}\right]^{4-}$

Abb. 43b Retentionskurven im System $\left[Re_2OCl_{10}\right]^{4-}$; (relativ zu $\left[ReCl_5(H_2O)\right]^-$)

Abb. 44a Retentionskurven im System $\left[Os_2OCl_{10}\right]^{4-}$; (relativ zu $\left[OsCl_5(H_2O)\right]^-$)

Abb. 44b Retentionskurven im System $\left[Os_2OCl_{10}\right]^{4-}$; (relativ zu $\left[OsCl_5(H_2O)\right]^-$);(Ausschnitt)

Abb. 45 Retentionskurven im Hydrolysegemisch von $OsBr_6^{2-}$ (relativ zu $\left[OsBr_5(H_2O)\right]^-$)

Abb. 46 Graphische Übersicht von Retentionswerten

Abb. 47 Vergleich von Retentionswerten: Experiment und Rechnung

Abb. 48 Dissoziation von HSO_4^- (Berechnungen)

Abb. 49 Quotient der Aktivitätskoeffizienten der Säurekonstante von HSO_4^- (Berechnungen)

Abb. 50 Ionenhydratation in H_2SO_4 - Lösungen

8.20. Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1 : Numerische Auswertung von Elutionschromatogrammen

Tab. 2 : Säurekonstanten und Dissoziation schwacher Säuren

Tab. 3 : Kennzahlen für Trennsäulen mit DEAE-Cellulose

Tab. 4 : Literaturübersicht: Verteilungskoeffizient und Ladung

Tab. 5 : Radien und Hydratation von Anionen

Tab. 6 : Röntgenographische Daten der Cs-Salze der Reihe $\left[ReCl_nBr_{6-n}\right]^{2-}$, $(0 \leq n \leq 6)$

Tab. 7 : Empirische Parameter für Retentionswerte

Tab. 8 : Bindungscharakter in Verbindungen des Typs $K_2\left[MX_6\right]$

Tab. 9 : Chromatographische Trennung der Reihe $\left[OsCl_nI_{6-n}\right]^{2-}$, $(0 \leq n \leq 6)$

Tab. 10 : Versuchsbedingungen der säulenchromatographischen Trennungen

Tab. 11a: Retentionskurven: Streuung der Messpunkte und Ausgleichsrechnung

Tab. 11b: Retentionskurven (relative Retention) und Ausgleichsrechnung

Tab. 12 : Steigung von Retentionskurven: Vergleich zwischen Rechnung und Experiment

Tab. 13 : Säurestärke von Halogeno-osmium(IV)-verbindungen

Tab. 14 : Berechnung der theoretischen Bodenhöhe

Tab. 15 : Partielle Protonierung und Änderung der Steigung von Retentionskurven

Tab. 16 : Berechnung der Parameter der Zentralatome

Tab. 17 : Berechnung der Parameter der Liganden

Tab. 18 : Berechnung des Parameters von H_2O als Ligand

Tab. 19 : Literaturübersicht: Definitionen in der Ionenaustausch-Chromatographie

Tab. 20 : Literaturübersicht: Trennung von Anionen an Cellulose und Cellulose-Derivaten

8.21 Literaturverzeichnis

ABB-73	S. ABBERGER	Dissertatation Universität Freiburg	1973
BAE-57	C.F. BAES	J. Am. Chem. Soc.	79 (1957), 5611-5616
BAG-64	G. BAGLIANO G. GRASSINI M. LEDERER L. OSSICINI	J. Chromatogr.	14 (1964), 238-243
BAG-65	G. BAGLIANO L. OSSICINI	J. Chromatogr.	19 (1965), 412-424
BAG-66	G. BAGLIANO L. OSSICINI M. LEDERER	J. Chromatogr.	21 (1966), 471-480
BAR-77	G. BARKA W. PREETZ	Z. anorg. allg. Chem.	433 (1977), 147-151
BIO-60	Fa. BIO-RAD	Ion exchange celluloses Bibliography (Ed. M.E.CARSTEN) Bio-Rad Richmond-München	1960
BLA-64	E. BLASIUS W. PREETZ	Chromatogr. Rev.	6 (1964), 191-213
BLA-65a	E. BLASIUS W. PREETZ	Z.allg.anorg. Chem.	335 (1965), 1-15
BLA-65b	E. BLASIUS W. PREETZ	Z.allg.anorg. Chem.	335 (1965), 16-35
BRD-72	R. BRDIČKA	Grundlagen der physikalischen Chemie (11.Aufl.) VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin	1972, p. 632-653
CAD-57	H.H. CADY R.E. CONNICK	J. Am. Chem. Soc.	80 (1958), 2646-2658
CHU-62	B. CHU D.C. WHITNEY R.M. DIAMOND	J. Inorg. Nucl. Chem.	24 (1962), 1405-1415

COL-65	R. COLTON	The Chemisty of Rhenium and Technetium Interscience Publishers London-New York-Sydney	1965
DEA-69	J.A. DEAN	Chemical separation methods Van Norstrand Reinhold Company New York - Cincinatti - Toronto London - Melbourne	1969
DOR-70	K. DORFNER	Ionenaustauscher (3. Aufl.) de Gruyter, Berlin	1970
DUN-64	H.S. DUNSMORE G.H. NANCOLAS	J. Phys. Chem.	68 (1964), 1579-1581
DWY-50	F.P. DWYER J.W. HOGARTH	J. Proc. Roy. Soc. New South Wales	84 (1950), 194
EVE-54	D.A. EVEREST J.E. SALMON	J. Chem. Soc.	1954, 2438-2443
EVE-55	D.A. EVEREST J.E. SALMON	J. Chem. Soc.	1955, 1444-1449
FRA-59	H.S. FRANK P.T. THOMPSON	in: The Structure of Electrolyte Solution (Ed. W.J. HAMER) John Wiley & Sons, Inc., New York	1959, p. 113-134
GLU-55	E. GLUECKAUF	Trans. Farady Soc.	51 (1955), 34
GRE-72	O. GREIS H. ANDRESS	Rechenprogramm Universität Freiburg	1972
GRI-69	W.P. GRIFFITH	J. Chem. Soc., A	1969, 211
HAM-59	W.J. HAMER	in: The Structure of Electrolyte Solution (Ed. W.J. HAMER) John Wiley & Sons, Inc., New York	1959, p. 236-252
HAU-75	M. HAUSEN	Staatsexamensarbeit Universität Freiburg	1975

HEL-59	F. HELFFERICH	Ionenaustauscher, Band I: Grundlagen Verlag Chemie Weinheim/Bergstr.	1959
HOO-57	G.C. HOOD C.A. REILLY	J. Chem. Phys.	27 (1957), 1126-1128
IKE-65	R. IKEDA D. NAKAMURA M. KUBO	J. Phys. Chem.	69 (1965), 2101-2107
ISH-67	K. ISHIDA R. KURODA	Anal. Chem.	39 (1967), 212-215
ISH-68	K. ISHIDA T. KIRIYAMA R. KURODA	Anal. Chim. Acta	41 (1968), 537-545
ITO-63	K. ITO D. NAKAMURA M. KUBO	Inorg. Chem.	2 (1963), 690-693
IUP-72	IUPAC	Pure Appl. Chem.	29 (1972), 617-624
JEZ-53	B. JEZOWSKA - TRZEBIATOWSKA	Trav.Soc.Sci., Wroclaw, Ser.B	39 (1953), 24
JEZ-66	B. JEZOWSKA - TRZEBIATOWSKA J. HANUZA W. WOJCIECHOWSKI	J. inorg. nucl. Chem.	28 (1966), 2701
JEZ-68	B. JEZOWSKA - TRZEBIATOWSKA	Coord. Chem. Rev.	3 (1968), 255-266
JØR-65	C.K. JØRGENSEN K.S. SCHWOCHAU	Z. Naturforschg.	20a (1965), 65-75
JØR-67	C.K. JØRGENSEN W. PREETZ	Z. Naturforschg.	22a (1967), 945-954
JØR-70	C.K. JØRGENSEN	Progr. Inorg. Chem.	12 (1070), 101-159
KAR-73	B.L. KARGER L.R. SNYDER C. HORVATH	An introduction to separation science John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto	1973

KAU-64	S. KAUFMAN L.S. KEYES	Anal. Chem.	36 (1964), 1777-1778
KAW-75	K. KAWABUCHI R. KURODA	J. Chromatogr.	114 (1975), 143-150
KEM-55	N.F. KEMBER R.A. WELLS	Nature	175 (1955), 512-513
KER-57	M. KERKER	J. Am. Chem. Soc.	79 (1957), 3664-3667
KOY-68	M. KOYAMA Y. KANCHIKU T. FUJUNAGA	Coord. Chem. Rev.	3 (1968), 285-291
KRA-51	K.A. KRAUS G.E. MOORE	J. Am. Chem. Soc.	73 (1951), 9-13
KRA-59	K.A. KRAUS F. NELSON	in: The Structure of Electrolyte Solutions (Ed. W.J. HAMER), John Wiley & Sons, New York 1959, p. 340-345	
KUR-68	R. KURODA T. KIRIYAMA K. ISHIDA	Anal. Chim. Acta.	40 (1968), 305-310
KUR-72a	R. KURODA N. KOJIMA	Bull. Chem. Soc. Jap.	45 (1972), 3211-3213
KUR-72b	R. KURODA K. KAWABUCHI	Z. Anal. Chem.	261 (1972), 394-396
KUR-73	R. KURODA T. KONDO	J. Chromatogr.	80 (1973), 241-245
KUR-74	R. KURODA N. YOSHIKUNI	Mikrochim. Acta.	1974, 653-662
KUR-75	R. KURODA K. OGUMA M. SUZUKI Y. FUCHU	Bunseki Kagaku Ref. nach CA 83 (1975), 21437)	24 (1975), 1-6
LED-64a	M. LEDERER L. OSSICINI	J. Chromatogr.	13 (1964), 188-193
LED-64b	M. LEDERER	J. Chromatogr.	13 (1964), 232-233
LED-64c	M. LEDERER L. OSSICINI	J. Chromatogr.	15 (1964), 514-517

LSU-72	LSUCRE	Rechenprogramm Universität Freiburg	1972
MAR-69	Y. MARCUS A.S. KERTES	Ion exchange and solvent extraction of metal complexes Wiley Interscience, London-New York-Sydney-Toronto	1969
MAR-41	A.J.P. MARTIN R.L.M. SYNGE	Biochem. J.	35 (1941), 1358-1368
MAR-70	S. MARTIN	Diplomarbeit Universität Freiburg	1970
MIA-65	R. MIANO C. GARNER	Inorg. Chem.	5 (1965), 337
MOR-62	J.C. MORROW	Acta. Crystallogr.	15 (1962), 851
MÜL-65	H. MÜLLER	J. Inorg. Nucl. Chem.	27 (1965), 1745-1759
MÜL-69	H. MÜLLER	Z. anal. Chem.	247 (1969), 145-149
MÜL-70a	H. MÜLLER	Atomkernenergie	16 (1970), 237-242
MÜL-70b	H. MÜLLER	Atomkernenergie	16 (1970), 323-326
MÜL-73	H. MÜLLER S. ABBERGER	Radiochim. Acta	19 (1973), 176-180
MÜL-75a	H. MÜLLER	unveröffentlichte Ergebnisse	
MÜL-75b	H. MÜLLER S. MARTIN H. SCHEIBLE	Chemiedozententagung Düsseldorf	1975
MÜL-76a	H. MÜLLER S. MARTIN	J. Physique	37 (1976), C 7 - 540
MÜL-76b	H. MÜLLER S. MARTIN	Nukleare Methoden in der Festkörperchemie Jülich, 20.-23.9.76 JÜL-CONF-22	1976, p.89
MÜL-77	H. MÜLLER E.H.M.DIEFALLAH S. MARTIN	Ninth International Hot Atom Chemistry Symposium Blacksburg Sept.18.-23., 1977	1977, p. 50

NAI-58	V.S.K. NAIR G.H. NANCOLLAS	J. Chem. Soc.	1958, 4144-4147
NEL-60	F. NELSON R.A. DAY K.A. KRAUS	J. Inorg. Nucl. Chem.	15 (1960), 140-150
OGU-71	K. OGUMA R. KURODA	J. Chromatogr.	61 (1971), 307-316
OOI-73	W.J. van OOIJ P.P. W. HOUTMAN	Radiochim. Acta	20 (1973), 21-26
OOS-64	L. OSSICINI F. SARACINO M. LEDERER	J. Chromatogr.	16 (1964), 524-537
PAV-70	M. PAVLOVA	J. Chromatogr.	51 (1970), 346-347
PEA-66	R.D. PEACOCK	The chemistry of Technetium and Rhenium Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York	1966
PRE-64	W. PREETZ E. BLASIUS	Z. anorg. allg. Chem.	332 (1964), 140-148
PRE-66	W. PREETZ	Z. anorg. allg. Chem.	348 (1966), 151-161
PRE-70	W. PREETZ H. HOMBORG	J. Inorg. Nucl. Chem.	32 (1970), 1979-1987
PRE-71	W. PREETZ H.J. WALTER	J. Inorg. Nucl. Chem.	33 (1971), 3179-3181
PRE-75	W. PREETZ Y. PETROS	Z. anorg. allg. Chem.	415 (1975), 15-24
PRE-76b	W. PREETZ G. SCHÄTZEL	Z. anorg. allg. Chem.	423 (1976), 117-124
PRE-76c	W. PREETZ H. KÜHL	Z. anorg. allg. Chem.	425 (1976), 97-103
REY-63	W.L. REYNOLDS S. FUKUSHIMA	Inorg. Chem.	2 (1963), 176-181

RIE-70	W. RIEMAN III H.F. WALTON	Ion exchange in analytical chemistry Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Braunschweig	1970
ROB-65	W. ROBB G.M. HARRIS	J. Am. Chem. Soc.	87 (1965), 4472-4476
ROB-67	W. ROBB M.M. de STEYN	Inorg. Chem.	6 (1967), 616-619
ROB-59	R.A. ROBINSON R.H. STOKES	Electrolyte Solutions Butterworth & Co. Ltd. London, 2nd Ed.	1959
ROT-63	H.L. ROTHBART H.W. WEYMOUTH W. RIEMAN III	Talanta	11 (1964), 33-41
RYB-66	M. RYBÁK Z. BRADA I.M. HAIS	Säulenchromatographie an Cellulose-Ionenaustauschern VEB-Gustav Fischer, Jena	1966
SAM-63	O. SAMUELSON	Ion exchange separations in analytical chemistry John Wiley & Sons, New York - London	1963
SCH-75	H. SCHEIBLE	unveröffentl. Ergebnisse	
SCH-78	H. SCHEIBLE	Dissertation Universität Freiburg	1978
SER-72	Fa. SERVA	SERVA® Cellulose Ion Exchangers Serva, Heidelberg	1972
SHE-68	J. SHERMA A.D. FINCK	Anal. Chim. Acta	43 (1968), 503
SHI-75	T. SHIMIZU M. KATSUNO N. IIZUKA	J. Chromatogr.	106 (1975), 230-234
SHU-66	S.K. SHUKLA	J. Chromatogr.	21 (1966), 92-97
SNY-74	L.R. SNYDER J.J. KIRKLAND	Introduction to modern liquid chromatography John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto	1974, p. 47-62

TEB-73	K.F. TEBBE H.G.v. SCHNERING	Z. anorg. allg. Chem.	396 (1973), 66-80
TOM-47	E.R. TOMPKINS S.W. MAYER	J. Am. Chem. Soc.	69 (1947), 2859
VED-61	H.A. VEDER C.N. PASCHA	Biochim. Biophys. Acta	47 (1961), 408-410
WAK-77	H. WAKI Y. HISAZUMI S. OHASHI	J. inorg. nucl. Chem.	39 (1977), 349-354
WAT-63	G.W. WATT R.J. THOMPSON	Inorg. Synth.	7 (1963), 189-192
WEA-75	R.C. WEAST (Edt.)	Handbook of Chemistry and Physics (56th Ed.) CRC Press, Cleveland	1975
WEI-56	E. WEISE	Z. anorg. allg. Chem.	283 (1956), 377
WHA-69	Fa. WHATMAN	WHATMAN® "advanced" Ionenaustausch-Zellulosen (WHL 70) Hormuth-Vetter Wiesloch-Heidelberg	1970
YOU-55	T.F. YOUNG I.M. KLOTZ C.R. SINGLETERRY	in: Electrolyte Solutions (Edt. R.A. ROBINSON, R.H. STOKES) Academic Press Inc., New York	1955, p. 374-376
YOU-59	T.F. YOUNG L.F. MARANVILLE H.M. SMITH	in: The Structure of electrolyte solutions (Ed. W.J. HAMER) John Wiley & Sons, New York	1959, p. 48-59

L e b e n s l a u f

Am 24. Mai 1942 wurde ich als Sohn des Oberlehrers Ludwig Martin und dessen Ehefrau Maria Martin geb. Barrho in Trossingen geboren. Bis zum Ende der Schulzeit wohnte ich in Tuningen, Krs. Tuttlingen. Seit 1971 bin ich mit Claudia Martin geb. Cuntz verheiratet; unserer Ehe entstammen zwei Söhne.

Von 1948 an besuchte ich die Volksschule in Tuningen, ab 1953 das Gymnasium in Schwenningen a.N.. Dort legte ich 1962 die Reifeprüfung ab.

Das Fach Chemie studierte ich von 1962-1970 in Freiburg; die Diplomchemiker-Vorprüfung bestand ich 1965, im Februar 1970 legte ich die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung ab, die Diplomarbeit fertigte ich 1970 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Horst Müller an.

Mit der vorliegenden Dissertation befaßte ich mich seit 1971. Während dieser Zeit arbeitete ich außerdem an Untersuchungen über chemische Folgen von Kernreaktionen in Mischkristallen, aktivierungsanalytischen Problemen und der analytischen Charakterisierung von Mischkristallsystemen. Außerdem befaßte ich mich zusammen mit anderen Mitarbeitern der Abteilung Lehramt mit der Entwicklung eines allgemein anwendbaren Rechenprogramm-Systems zur Bearbeitung und Analyse von Spektren und Chromatogrammen.

Von 1969 bis 1970 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Anorganischen Grundpraktikum tätig. Im Schuljahr 1969/70 unterrichtete ich als Nebenlehrer, im Schuljahr 1970/71 als Fachlehrer mit halbem Deputat in den Fächern Mathematik, Physik und Chemie an den Gewerbeschulen I und II in Freiburg. Seit 1971 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter (Assistentenstelle) mit Ausbildungsaufgaben im Anorganischem Praktikum für Studierende des Lehramts Chemie und Diplombiologen betraut.